Beiträge zur Chemie der Halogen- und Pseudohalogen-Derivate von Kohlenoxid-Komplexen des Chroms

---

von

Dieter Herrmann

aus Kahla/Thür.

1967

1967 № 106

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535718_0035

Beiträge zur Chemie der Halogen- und Pseudohalogen-Derivate von Kohlenoxid-Komplexen des Chroms

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

D i e t e r H e r r m a n n

aus Kahla/Thür.

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1967

Dekan: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

1. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. H. Behrens

2. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

Dem Andenken an meinen Vater

gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens,
bin ich für die vielen wertvollen Anregungen, für die großzügige Förderung meiner Arbeit, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen zu größtem Dank verpflichtet.

Für die Diskussion der IR-Spektren danke ich
Herrn Dr. E. Lindner.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil — Seite

Einleitung 1

A) Über das Verhalten des $Cr(CO)_5J$ gegenüber verschiedenen Komplexliganden 7

1.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit flüssigem NH_3 10

2.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit Äthylendiamin 14

3.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit anderen N- und P-Liganden 16

4.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit KCN in Methanol ... 18

5.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit $Na[Mn(CO)_5]$ 18

B) Über das Verhalten des $Cr_2(CO)_{10}J$ gegenüber verschiedenen N- und P-Liganden 20

C) Darstellung und Eigenschaften des Jodo-dekacarbonyl-dichromat(0)-Anions 25

D) Über neue Carbonyl-cyan-Verbindungen des Chroms .. 27

E) Über neue Carbonyl-thiocyanat-Verbindungen des Chroms 32

F) Zur Kenntnis des Isocyanato-pentacarbonyl-chromat(0)-Anions 38

G) Diskussion der IR-Spektren 40

Experimenteller Teil

A) Arbeitsmethodik 47

B) Darstellung der Ausgangssubstanzen 49

C) Über das Verhalten des $Cr(CO)_5J$ gegenüber verschiedenen Komplexliganden 50
1.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit flüss. NH_3 50
2.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit Äthylendiamin 52
3.) Umsetzungen von $Cr(CO)_5J$ mit anderen N- und P-Liganden 54
4.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit KCN 57
5.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit $Na[Mn(CO)_5]$ 58
D) Über das Verhalten des $Cr_2(CO)_{10}J$ gegenüber verschiedenen N- und P-Liganden 59
1.) Umsetzung von $Cr_2(CO)_{10}J$ mit flüss. NH_3 bei -45° 59
2.) Umsetzung von $Cr_2(CO)_{10}J$ mit flüss. NH_3 bei Raumtemperatur 60
3.) Umsetzungen von $Cr_2(CO)_{10}J$ mit anderen N- und P-Liganden 60
E) Darstellung von $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}J]_2$ 62
F) Carbonyl-cyan-Verbindungen des Chroms 63
1.) Darstellung von $Cr(CO)_5CN$ aus $Cr(CO)_5J$ und JCN 63
2.) Darstellung von $Cr(CO)_5CN$ aus $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ und JCN 64
3.) Darstellung von $[Cr_2(CO)_{10}CN]^-$ aus $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ und $(CN)_2$ 65
G) Carbonyl-thiocyanat-Verbindungen des Chroms 65
1.) Darstellung von $Cr(CO)_5NCS$ aus $Cr(CO)_5J$ und (JSCN) 65

2.) Darstellung von $Cr_2(CO)_{10}SCN$ 66
3.) Darstellung von $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}SCN]_2$ ... 67
4.) Umsetzung von $Cr_2(CO)_{10}SCN$ mit flüss. NH_3 68
5.) Umsetzungen von $Cr_2(CO)_{10}SCN$ mit anderen N- und P-Liganden 69
H) Darstellung von $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5NCO]_2$ 71
Zusammenfassung 72

ALLGEMEINER TEIL

Im Rahmen von Untersuchungen über das Verhalten von Metallcarbonylen im Ammonosystem konnten H. Behrens und Mitarb.[1,2] zeigen, daß sich die Metallcarbonyle der 6. Gruppe mit Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak unter CO-Abgabe zu Alkalipentacarbonylmetallaten(-II) reduzieren lassen, z.B. gemäss:

$$M(CO)_6 + 2\,Na \xrightarrow{fl.NH_3} Na_2[M(CO)_5] + CO$$

$$M = Cr, Mo, W$$

Das bei dieser Reaktion entstehende CO wird nicht vollständig gefunden, da sich die Hauptmenge mit dem Alkalimetall zu in flüssigem Ammoniak unlöslichen Alkalikohlenoxidverbindungen umsetzt, die sich, wie E. Weiß und W. Büchner[3] fanden, als Alkaliderivate des Acetylendiols erwiesen.

Diese Reaktionen, bei denen erstmalig Carbonylmetallate der Metalle der 6. Gruppe zugänglich gemacht worden sind, erwiesen sich für die Chemie der Hexacarbonyle der Chromgruppe von großer Bedeutung, weil diese Verbindungen sehr reaktionsfähig sind. Insbe-

---

1) H. Behrens und R. Weber, Z. anorg. allg. Chem. 291, 122 (1957)

2) H. Behrens und W. Haag, Z. Naturforschg. 14b, 600 (1959)

3) E. Weiß und W. Büchner, Helv. chim. acta 46, 1121 (1963)

sondere von $Na_2[Cr(CO)_5]$ ausgehend sind zahlreiche neue Carbonylverbindungen des Chroms in verschiedenen Oxydationsstufen dargestellt worden.

Mit Wasser unterliegt $Na_2[Cr(CO)_5]$ zunächst der Hydrolyse

$$[Cr(CO)_5]^{2-} + H_2O \longrightarrow [Cr(CO)_5H]^- + OH^-;$$

im weiteren Verlauf der Reaktion erfolgt dann, wie H. Behrens und W. Klek[4] feststellen konnten, Oxydation unter Wasserstoffentwicklung, die zur Bildung von Hydrogen-dekacarbonyl-dichromat(-I) führt:

$$2\ [Cr(CO)_5H]^- + H_2O \longrightarrow [Cr_2(CO)_{10}H]^- + H_2 + OH^-$$

Wie vor kurzem U. Anders und W.A.G. Graham[5] durch NMR-Spektroskopie und L.B. Handy, P.M. Treichel, L.F. Dahl und R.G. Hayter[6] durch Röntgenstrukturanalyse fanden, liegt in diesem Anion eine Dreizentren-Chrom-Wasserstoff-Chrom-Bindung, ähnlich der Bindung in den Boranen, vor.

Bei Gegenwart von Ammoniak oder aliphatischen bzw. aromatischen Aminen führt die Oxydation zu substituier-

---

4) H.Behrens und W.Klek, Z.anorg.allg.Chem. 292, 151 (1957)

5) U.Anders und W.A.G.Graham, Chem.Com., 1965, 499

6) L.B.Handy, P.M.Treichel, L.F.Dahl und R.G.Hayter, J.Amer.chem.Soc. 88, 366 (1966)

ten Chromcarbonylen, wobei bei der Umsetzung mit Ammoniak Pentacarbonylchrom(0) gemäss

$$[Cr(CO)_5]^{2-} + 2\ H_2O + NH_3 \longrightarrow Cr(CO)_5NH_3 + H_2 + 2OH^-$$

gebildet wird.

Vom Verbindungstyp $Cr(CO)_5L$ konnten H. Behrens und J. Köhler[7] auf dem gleichen Weg eine große Anzahl neuer Pentacarbonylchrom(0)verbindungen darstellen, wobei L z.B. Pyridin(pyr),Anilin,o,m,p-Phenylendiamin, 1.3.5.-Triaminobenzol sein kann. Bei höherer Temperatur bzw. mit zweizähnigen Liganden erhält man Tetracarbonyl-verbindungen der Zusammensetzung $Cr(CO)_4L$ (L = 2 NH_3, 2 pyr, Äthylendiamin(en), 1.10-Phenanthrolin(phen)).

Mit wässrigen Lösungen von Natriumcyanid wird $Na_2[Cr(CO)_5]$ nach Untersuchungen von H. Behrens und J. Köhler[8,9] ebenfalls unter H_2-Entwicklung oxydiert. Je nach Reaktionsbedingungen werden hierbei Natrium-cyano-pentacarbonyl-chromat(0) und Natrium-dicyano-tetracarbonyl-chromat gebildet:

$$[Cr(CO)_5]^{2-} + CN^- + 2\ H_2O \longrightarrow [Cr(CO)_5CN]^- + 2\ OH^- + H_2$$
$$[Cr(CO)_5]^{2-} + 2CN^- + 2\ H_2O \longrightarrow [Cr(CO)_4(CN)_2]^{2-} + 2\ OH^-$$

---

7) H.Behrens und J.Köhler, Z.anorg.allg.Chem.300,51(1959)
8) H.Behrens und J.Köhler, Z.Naturforschg.14b,463(1959)
9) H.Behrens und J.Köhler, Z.anorg.allg.Chem.306,94(1960)

$Na[Cr(CO)_5CN]$ entsteht auf einem anderen Wege auch durch Umsetzung von $Na_2[Cr(CO)_5]$ mit Dicyan oder Jodcyan in absolutem Äther:

$$Na_2[Cr(CO)_5] + (CN)_2 \longrightarrow Na[Cr(CO)_5CN] + NaCN$$
$$Na_2[Cr(CO)_5] + JCN \longrightarrow Na[Cr(CO)_5CN] + NaJ$$

Nach Versuchen von H. Behrens, W. Haag und J. Vogl[2,10,11] lassen sich die Hexacarbonyle der Chromgruppe auch durch $NaBH_4$ in flüssigem NH_3 leicht reduzieren, wobei in quantitativen Ausbeuten die zweikernigen Carbonylmetallate(-I) $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ (M=Cr,Mo,W) gebildet werden:

$$2\ M(CO)_6 + 2\ NaBH_4 + 6\ NH_3 \xrightarrow{60^\circ} Na_2[M_2(CO)_{10}] + 2\ B(NH_2)_3 + 2\ CO + 7\ H_2$$

(M=Cr,Mo,W)

Die Reaktionen dieser zweikernigen Carbonylmetallate(-I), insbesondere die des Chroms, sind von H. Behrens und Mitarb.[12,13] ausführlich untersucht worden.

Während mit Wasser teilweise Hydrolyse zu Hydrogendekacarbonyl-dichromat(-I) erfolgt[10]:

$$[Cr_2(CO)_{10}]^{2-} + H_2O \longrightarrow [HCr_2(CO)_{10}]^- + OH^-$$

führen die Reaktionen mit wässrigen Lösungen von NH_3 und Aminen unter H_2-Entwicklung zur Bildung substituierter Chromcarbonyle.

---

10) H.Behrens und W.Haag, Chem.Ber. 94, 312(1959)
11) J.Vogl, Dissertation T.H.München 1963
12) H.Behrens und H.Zizlsperger, Z.Naturforschg. 16b, 349(1961)
13) H.Behrens und R.Schwab, Z.Naturforschg. 19b, 768(1964)

Grundsätzlich anders verlaufen dagegen die Reaktionen von $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ mit elementarem Jod, die von H. Behrens und Mitarb.[12,13] untersucht wurden, und die zu verschiedenen Reaktionsprodukten führen. Inwieweit hierbei $[Cr(CO)_5J]^-$, $Cr_2(CO)_{10}J$ und $Cr(CO)_5J$ gebildet werden, hängt ausschließlich vom verwendeten Molverhältnis $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$: J_2 ab:

$$[Cr_2(CO)_{10}]^{2-} + J_2 \longrightarrow 2\,[Cr(CO)_5J]^-$$
(Molverhältnis 1:1)

$$[Cr_2(CO)_{10}]^{2-} + 1{,}5\,J_2 \longrightarrow Cr_2(CO)_{10}J + 2\,J^-$$
(Molverhältnis 1:1,5)

$$[Cr_2(CO)_{10}]^{2-} + 2\,J_2 \longrightarrow 2\,Cr(CO)_5J + 2\,J^-$$
(Molverhältnis 1:2)

Das diamagnetische, oktaedrisch gebaute $[Cr(CO)_5J]^-$-Anion, das sich vom $Cr(CO)_6$ durch Ersatz einer CO-Gruppe durch J^- ableitet, konnte schon früher von E. O. Fischer und K. Öfele[14] durch Umsetzung von $Cr(CO)_6$ mit N-Methylpyridiniumjodid als $[CH_3NC_5H_5][Cr(CO)_5J]$ erhalten werden. Es läßt sich außerdem, nach Untersuchungen von E.W. Abel, I.S. Butler und J.G. Reid[15], durch Reaktion von $Cr(CO)_6$ mit $[N(C_2H_5)_4]J$ in Diglym zugänglich machen.

Die beiden hydrophoben und paramagnetischen Neutralkomplexe $Cr_2(CO)_{10}J$ und $Cr(CO)_5J$, die gegenüber Luftsauerstoff ver-

---

14) E.O.Fischer und K.Öfele, Chem.Ber. 93, 1156(1960)

15) E.W.Abel, I.S.Butler und J.G.Reid, J.chem.Soc.[London] 1963, 2068

hältnismäßig unempfindlich sind, zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur und sind nur unterhalb -25° stabil.

Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich für die tiefrote, zweikernige Verbindung $Cr_2(CO)_{10}J$ eine doppelt-oktaedrische Anordnung der Liganden mit dem Jod-Atom als gemeinsamer Spitze bei einer linearen Cr-J-Cr-Bindung (D_{4h}-Symmetrie).

Das tiefblaue, einkernige $Cr(CO)_5J$, das sich vom $Cr(CO)_6$ durch Ersatz einer CO-Molekel durch ein Jod-Atom ableitet, ist auf Grund seines IR-Spektrums oktaedrisch konfiguriert (C_{4v}-Symmetrie).

A) Über das Verhalten des $Cr(CO)_5J$ gegenüber verschiedenen Komplexliganden

In der letzten Zeit haben sich zahlreiche Untersuchungen mit der Substitution von CO in den Hexacarbonylen der Chromgruppe befaßt, in denen das Metall bekanntlich die Oxydationszahl O einnimmt. Hierfür eignen sich koordinativ ein-, zwei- und dreizähnige Liganden, wie Amine, Phosphine, Arsine, Stibine, Cyanide und Isonitrile. In den meisten Fällen gelingt es, nur ein, zwei oder drei Moleküle CO durch die betreffenden Liganden zu ersetzen, so daß man bei solchen Umsetzungen Penta-, Tetra- und Tricarbonylverbindungen erhält. Welcher Verbindungstyp dabei jeweils entsteht, ist einerseits von der Menge und der Art des Komplexliganden, anderseits von den Reaktionsbedingungen abhängig.

Während die Penta-, Tetra- und Tricarbonylstufen leicht zugänglich sind, entstehen die Dicarbonylstufen erst unter verschärften Reaktionsbedingungen, d.h. bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten.

Eine andere Methode zur Darstellung teilweise substituierter Chromcarbonyle ist die schon beschriebene Oxydation der ein- und zweikernigen Carbonylchromate(-II) bzw. (-I) in wässrigen Systemen bei Anwesenheit der betreffenden Liganden.

Auf diesen beiden Wegen konnten z.B. die folgenden

Verbindungstypen dargestellt werden:

$Cr(CO)_5L$ (L=CNR[16], NH_3[4], pyr[4], PPh_3[17], $AsPh_3$[17], $SbPh_3$[17])

$Cr(CO)_4L_2$ (L=PPh_3[18], pyr[19])

$Cr(CO)_4D$ (D=bipy[20], phen[19], $C_2H_4(PPh_2)_2$[21])

$Cr(CO)_3L_3$ (L=CNR[22], NH_3[22], pyr[19])

bipy = Bipyridyl (2,2')

Nachdem $Cr(CO)_5J$ als Derivat des $Cr(CO)_6$ aufgefaßt werden kann, in dem eine CO-Molekel durch ein Jod-Atom ersetzt ist, war es von Interesse, das Verhalten dieser paramagnetischen Verbindung gegenüber verschiedenen N- und P-Liganden zu untersuchen.

Während W. Hieber und Mitarb.[23,24] bei Untersuchungen über das Verhalten der diamagnetischen Carbonylhalogenide des Mangans und Rheniums der Zusammensetzung $M(CO)_5X$ (M = Mn,Re; X = Cl,Br,J) gegenüber N- und P-Liganden

---

16) W.Hieber und D.v.Pigenot, Chem.Ber. 89, 616(1956)

17) T.A.Magee, C.N.Matthews und J.H.Wotiz J.Amer.chem.Soc. 81, 2273(1959)

18) W.Hieber und J.Peterhans, Z.Naturforschg. 14b, 462(1959)

19) W.Hieber und F.Mühlbauer, Z.anorg.allg.Chem. 221, 337(1935)

20) M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc.(London) 1962, 4712

21) J.Chatt und H.R.Watson, J.chem.Soc.(London) 1961, 4980

22) W.Hieber, W.Abeck und H.K.Platzer, Z.anorg.allg.Chem. 280, 252(1955)

23) W.Hieber und L.Schuster, Z.anorg.allg.Chem. 287, 214(1956)

24) W.Hieber und W.Schropp jr., Z.Naturforschg. 14b, 460(1959)

fanden, daß fast immer Substitution des CO ohne Lösung der Metall-Halogen-Bindung stattfindet, wird bei den Reaktionen des $Cr(CO)_5J$ das Jod in jedem Fall substituiert, wobei zwei verschiedene Reaktionsmechanismen zu unterscheiden sind:

a) die Cr-J-Bindung wird heterolytisch gespalten, wobei das Bindungselektronenpaar unter Bildung des J^--Ions zum Jod übergeht und das Kation $[Cr(CO)_5]^+$ intermediär gebildet wird, das dann durch Auffüllung der freien Koordinationsstelle und anschließende teilweise Substitution des CO stabilisiert wird.

b) die Cr-J-Bindung wird homolytisch gespalten und gleichzeitig elementares Jod gebildet. Der zurückbleibende $Cr(CO)_5$-Rest wird anschließend durch nucleophile Reaktion der Liganden unter Bildung von edelgaskonfigurierten, diamagnetischen $Cr(CO)_6$-Derivaten stabilisiert.

Während sich der erste Reaktionsweg nur bei den Umsetzungen des $Cr(CO)_5J$ mit flüssigem NH_3 und Äthylendiamin abspielt, erfolgt mit verschiedenen aliphatischen und aromatischen Aminen (CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $C_6H_5NH_2$, pyr, bipy, phen) sowie mit $P(C_6H_5)_3$ und CN^-, Bildung von neuen bzw. bereits bekannten Substitutionsprodukten des $Cr(CO)_6$.

1.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit flüssigem NH_3

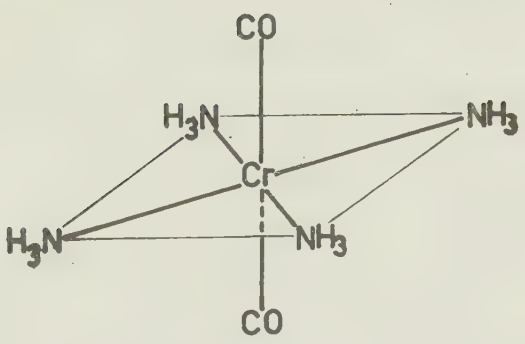
Bringt man $Cr(CO)_5J$ mit flüssigem NH_3 bei -70° zur Reaktion, so erhält man eine orange-gelbe Lösung, aus der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein Gemisch von $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$, $Cr(CO)_5NH_3$, $CO(NH_2)_2$ und NH_4J auskristallisiert, das durch verschiedene organische Solventien voneinander getrennt werden kann. Beim Digerieren mit Aceton geht zunächst $Cr(CO)_5NH_3$ in Lösung, das sich leicht analytisch und IR-spektroskopisch identifizieren läßt. Wegen der Löslichkeit in Methanol lassen sich $CO(NH_2)_2$ und NH_4J leicht entfernen, so daß schließlich analysenreines $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$ zurückbleibt.

Der ionogene Bau des Dicarbonyl-tetrammin-chrom(+I)-jodids, $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$, das in Wasser leicht, in allen organischen Lösungsmitteln dagegen schwer löslich ist, läßt sich durch Leitfähigkeitsmessungen und Fällungsreaktionen mit Kalignost bzw. $AgNO_3$ nachweisen.

Magnetische Messungen zeigen einen schwachen Paramagnetismus von μ_{eff} = 2,25 B.M., wie er bei einer Chrom(+I)-Verbindung mit einem ungepaarten Elektron erwartet wird.

Aus dem IR-Spektrum ergibt sich eindeutig, dass die beiden

CO-Gruppen in trans-Stellung vorliegen. (Abb. 1)



$[Cr(CO)_2(NH_3)_4]^+$

Abb. 1: Struktur des $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]^+$-Kations

Mit der Darstellung des rosa-roten $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$, das bei Raumtemperatur unter Luftausschluß wochenlang beständig ist, konnte zum ersten Mal ein kationischer CO-Komplex des einwertigen Chroms zugänglich gemacht

werden, nachdem J. Lewis und R. Whyman[25,26] Dicarbonyl-diphosphin-Komplexe der Zusammensetzung $[M(CO)_2(DP)_2]J$ nur vom Molybdän und Wolfram darstellen konnten.

Die Reaktion von $Cr(CO)_5J$ mit flüssigem NH_3 läßt sich am besten in der Weise deuten, daß zunächst gemäss:

$$Cr(CO)_5J + 4\ NH_3 \longrightarrow [Cr(CO)_2(NH_3)_4]J + 3\ CO$$

CO-Substitution durch NH_3 stattfindet und anschließend das hierbei eliminierte CO noch nicht umgesetztes $Cr(CO)_5J$ zu $Cr(CO)_5NH_3$ reduziert und selbst zu Harnstoff oxydiert wird:

$$2Cr(CO)_5J + CO + 6NH_3 \longrightarrow 2Cr(CO)_5NH_3 + CO(NH_2)_2 + 2NH_4J$$

Bei der oben beschriebenen Abtrennung läßt sich $CO(NH_2)_2$ papierchromatographisch, das gebildete NH_4J durch Fällung mit $AgNO_3$ nachweisen.

Setzt man $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$ bei 60° mit KCN in flüssigem NH_3 um, so gelingt die Substitution von zwei NH_3-Molekülen durch zwei CN^--Ionen gemäss:

$$[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J + 2KCN \longrightarrow K[Cr(CO)_2(NH_3)_2(CN)_2] + 2NH_3 + KJ$$

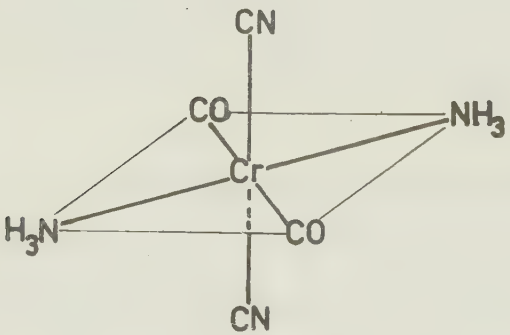
Da das entstehende, äußerst luftempfindliche Kalium-dicyano-diammin-dicarbonyl-chromat(+I) und Kalium-cyanid in allen Lösungsmitteln nahezu die gleiche Löslichkeit aufweisen, gelingt die Isolierung des $[Cr(CO)_2(NH_3)_2(CN)_2]^-$-Ions nur über das rosa-rote $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_2(NH_3)_2(CN)_2]_2$,

---

25) J. Lewis und R. Whyman, Chem. Com. (1965), 159

26) J. Lewis und R. Whyman, J. chem. Soc. (London) 1965, 5486

das in sämtlichen herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und dessen IR-Spektrum jeweils nur eine C-O- bzw. C-N-Absorptionsbande aufweist. Daraus geht hervor, daß die CO-, NH_3- und CN-Gruppen in trans-Stellung angeordnet sind. (Abb. 2)



$[Cr(CO)_2(NH_3)_2(CN)_2]^-$

Abb. 2: Struktur des $[Cr(CO)_2(NH_3)_2(CN)_2]^-$-Anions

Führt man die Reaktion zwischen $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$ und KCN bei 120° durch, so entsteht eine gelb-braune, in gem NH_3 nicht lösliche Verbindung. Nachdem deren

IR-Spektrum keine C-O- und N-H-Absorptionen sondern lediglich eine C-N-Valenzschwingung aufweist, ist anzunehmen, daß bei 120° gemäss:

$$[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J + 6\ KCN \longrightarrow K_5[Cr(CN)_6] + KJ + 2CO + 4NH_3$$

sämtliche Liganden durch CN^- unter Bildung von Kaliumhexacyano-chromat(+I) substituiert worden sind, das im übrigen auch von A.W. Davidson und J. Kleinberg[27] als Reaktionsprodukt bei der Reduktion von $K_3[Cr(CN)_6]$ mit Kalium in flüssigem NH_3 vermutet wurde.

2.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit Äthylendiamin

Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit flüssigem NH_3 reagiert $Cr(CO)_5J$ mit Äthylendiamin (en) zum größten Teil im Sinne der Redox-Gleichung:

$$Cr(CO)_5J + en \longrightarrow Cr(CO)_4en + CO + 1/2\ J_2,$$

d.h. es erfolgt Oxydation zu elementarem Jod unter gleichzeitiger Bildung von gelbem $Cr(CO)_4en$ als Reduktionsprodukt, das sich auf Grund seines IR-Spektrums und seiner Analyse als identisch mit der von H. Behrens und J. Köhler[7], aus $Na_2[Cr(CO)_5]$ und wässriger Äthylen-

---

27) A.W. Davidson und J. Kleinberg, J. phys. Chem. 57, 571 (1953)

diaminlösung, dargestellten Verbindung erweist.

In einer Nebenreaktion (ca.10%) erfolgt jedoch gleichzeitig, wie mit flüssigem NH_3, Abspaltung des Jods als J^- und CO-Substitution durch en:

$$Cr(CO)_5J \;+\; 3\ en \longrightarrow [Cr(en)_3]J \;+\; 5\ CO$$

Bemerkenswerterweise werden hierbei sämtliche CO-Moleküle ersetzt, und das ockerfarbene Tris[äthylendiamin]-chrom(+I)-jodid gebildet, das als Chrom(+I)-Verbindung ein ungepaartes Elektron und damit einen Paramagnetismus von μ_{eff} = 2,16 B.M. aufweist.

Im übrigen bereitet die Trennung von $Cr(CO)_4$en und $[Cr(en)_3]J$ keinerlei Schwierigkeiten, da ersteres in Aceton ausgezeichnet löslich ist. Im Gegensatz hierzu ist $[Cr(en)_3]J$ in allen herkömmlichen Lösungsmitteln schwer, in Wasser dagegen leicht löslich.

Obwohl sich die wässrigen Lösungen verhältnismäßig schnell zersetzen, läßt sich der ionogene Charakter des $[Cr(en)_3]J$ durch Ausfällung mit Kalignost bzw. $AgNO_3$ als $[Cr(en)_3][B(C_6H_5)_4]$ und AgJ beweisen.

Mit der Darstellung der beiden Dicarbonylverbindungen $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$ und $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_2(NH_3)_2(CN)_2]_2$ sowie des $[Cr(en)_3]J$ konnten neue Chrom(+I)-Verbindungen zugänglich gemacht werden, nachdem F. Hein und S. Herzog[28] bzw. S. Herzog und A. Aul[29] $[Cr(bipy)_3]J$

28) F.Hein und S.Herzog, Z.anorg.allg.Chem.267, 337(1952)
29) S.Herzog und H.Aul, Z.Naturforschg.15b, 617(1960)

und $[Cr(phen)_3]J$ und H. Behrens und K. Meyer[30] $[Cr(tripy)_2]J$ schon früher auf grundsätzlich anderen Wegen darstellen konnten.

3.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit anderen N- und P-Liganden

Wesentlich übersichtlicher reagiert $Cr(CO)_5J$ mit aliphatischen und aromatischen Aminen, wie Methylamin, Äthylamin, Anilin sowie Pyridin und Triphenylphosphin, da hierbei gemäss:

$$Cr(CO)_5J + L \longrightarrow Cr(CO)_5L + 1/2\ J_2$$
$$L = CH_3NH_2, C_2H_5NH_2, C_6H_5NH_2, C_5H_5N, P(C_6H_5)_3$$

stets nur die betreffenden diamagnetischen Pentacarbonylchrom(0)-Verbindungen und elementares Jod gebildet werden. Die Reaktionen, die mit NH_2CH_3 und $NH_2C_2H_5$ bei -70°, mit Pyridin und einer Lösung von Triphenylphosphin in Äthanol bei -25° und mit Anilin bei $+5^\circ$ durchgeführt wurden, verlaufen in allen Fällen quantitativ.

Während $Cr(CO)_5pyr$[4], $Cr(CO)_5Anilin$[7] und $Cr(CO)_5PPh_3$[17] von $Na_2[Cr(CO)_5]$ bzw. $Cr(CO)_6$ ausgehend schon früher erhalten werden konnten, sind die beiden aminsubstituierten, gelben, relativ luftbeständigen Chromcarbonyle $Cr(CO)_5NH_2CH_3$ und $Cr(CO)_5NH_2C_2H_5$, die mit gelber Farbe in Aceton, Chloro-

---

30) K. Meyer, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1966

form, Benzol und Alkoholen gut löslich sind, in der Literatur bisher noch nicht beschrieben.

Die Umsetzungen von $Cr(CO)_5J$ mit den Heterocyclen bipy und phen, die man am besten in äthanolischer Lösung bei -25° durchführt, verlaufen grundsätzlich analog, allerdings wird hierbei infolge der Zweizähnigkeit der Liganden nicht nur das Jod, sondern zusätzlich auch noch eine CO-Gruppe substituiert:

$$Cr(CO)_5J + D \longrightarrow Cr(CO)_4D + CO + 1/2\ J_2$$

D = bipy, phen

Da bei diesen Reaktionen genau ein Mol CO/Mol $Cr(CO)_5J$ freigesetzt wird, kann auch hier auf einen quantitativen Reaktionsverlauf geschlossen werden. Die tiefrot gefärbten Tetracarbonyl-Verbindungen $Cr(CO)_4$bipy und $Cr(CO)_4$phen konnten schon früher unmittelbar durch CO-Substitution aus $Cr(CO)_6$ und den beiden Liganden dargestellt werden[19,20].

Die mit den oben genannten N- und P-Liganden bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführten Versuche zeigen somit in eindrucksvoller Weise, daß die Metall-Halogen-Bindung im $Cr(CO)_5J$ im Gegensatz zum $Mn(CO)_5J$ sehr schwach sein muß.

4.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit KCN in Methanol

Schließlich konnte noch gezeigt werden, daß $Cr(CO)_5J$ mit KCN in Methanol in der gleichen Weise reagiert, wie mit den oben genannten einzähnigen N- und P-Liganden. Bei -25° erfolgt nämlich unter Abscheidung von elementarem Jod Bildung von Kalium-cyano-pentacarbonyl-chromat(0)

$$Cr(CO)_5J + KCN \longrightarrow K[Cr(CO)_5CN] + 1/2\ J_2,$$

das die gleichen Löslichkeiten wie KCN aufweist und sich daher am besten als $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5CN]_2$ identifizieren läßt. Analyse und IR-Spektrum stimmen völlig mit der gleichen Verbindung überein, die H. Behrens und J. Köhler[9] bei der Umsetzung von $Na_2[Cr(CO)_5]$ mit einer wässrigen KCN-Lösung und anschließenden Fällung mit $[Ni(phen)_3]Cl_2$ erhalten konnten.

5.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit $Na[Mn(CO)_5]$

Vor einigen Jahren gelang es K.K. Joshi und P.L. Pauson[31] durch Umsetzung von Natrium-tetracarbonyl-kobaltat(-I) und Mangan-pentacarbonyl-bromid gemäss:

$$Na[Co(CO)_4] + Mn(CO)_5Br \longrightarrow CoMn(CO)_9 + NaBr$$

---

31) K.K.Joshi und P.L.Pauson, Z.Naturforschg. 17b, 565(1962)

das erste gemischte Metallcarbonyl darzustellen, in dem auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen eine Kobalt-Mangan-Bindung vorliegt.

In diesem Zusammenhang lag es nun nahe zu untersuchen, ob es durch Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit $Na[Mn(CO)_5]$ möglich ist, ein gemischtes Chrom-mangan-carbonyl zu erhalten, in dem eine Chrom-Mangan-Bindung vorliegt.

Alle diesbezüglichen Versuche in THF schlugen jedoch fehl, da $Cr(CO)_5J$ durch das Carbonyl-manganat stets zu dem äußerst stabilen Anion $[Cr(CO)_5J]^-$ reduziert wird:

$$2Cr(CO)_5J + 2Na[Mn(CO)_5] \longrightarrow Mn_2(CO)_{10} + 2Na[Cr(CO)_5J]$$

Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich das gebildete $Mn_2(CO)_{10}$ absublimieren und das $[Cr(CO)_5J]^-$-Anion als tiefrotes $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5J]_2$ nachweisen.

B) Über das Verhalten des $Cr_2(CO)_{10}J$ gegenüber verschiedenen N- und P-Liganden

Im Anschluß an die oben beschriebenen Versuche mit $Cr(CO)_5J$ wurden die Umsetzungen mit flüssigem NH_3, Bipyridyl (2,2'), 1.10-Phenanthrolin (phen) und Bis(diphenylphosphin)-methan(DP) auch auf das zweikernige $Cr_2(CO)_{10}J$ übertragen, in dem das Chrom formal die Oxydationszahl +1/2 aufweist.

Durch entsprechende Versuche konnte nachgewiesen werden, daß die Umsetzungen ähnlich wie beim $Cr(CO)_5J$ verlaufen, d.h. daß z.B. mit den zweizähnigen N- und P-Liganden bipy, phen und DP unter Eliminierung von 2 Mol CO und Oxydation zu elementarem Jod stets Tetracarbonylderivate des $Cr(CO)_6$ gebildet werden,

$$Cr_2(CO)_{10}J + 2D \longrightarrow 2Cr(CO)_4D + 2CO + 1/2J_2,$$

D = bipy, phen, DP

die analytisch und IR-spektroskopisch mit den auf anderen Wegen dargestellten Verbindungen identisch sind[19,20,21].

Völlig andersartig verlaufen dagegen die Reaktionen des $Cr_2(CO)_{10}J$ mit flüssigem NH_3 bei -33° und bei Raumtemperatur. Die beim Siedepunkt des NH_3 durchgeführten Versuche haben ergeben, daß Reduktion zu

$Cr(CO)_5NH_3$ und Oxydation des NH_3 zu elementarem Stickstoff erfolgt:

$$3Cr_2(CO)_{10}J + 10NH_3 \xrightarrow[fl.NH_3]{-33^o} 6Cr(CO)_5NH_3 + 3NH_4J + 1/2N_2.$$

Die Reaktion verläuft einheitlich und quantitativ, insbesondere wird bei -33^o kein CO freigesetzt. Während sich das gebildete N_2 ohne weiteres gaschromatographisch nachweisen läßt, ist es notwendig, das entstandene Verbindungsgemisch von $Cr(CO)_5NH_3$ und NH_4J mit Wasser zu trennen, in welchem die Carbonylverbindung schwer löslich ist.

Führt man die gleichen Versuche dagegen im Einschlußrohr bei Raumtemperatur durch, so wird zwar die Hauptmenge des $Cr_2(CO)_{10}J$, wie oben beschrieben, zu $Cr(CO)_5NH_3$ unter N_2-Entwicklung umgesetzt. Gleichzeitig findet jedoch in einer Nebenreaktion (ca.7%) auch CO-Substitution durch NH_3 statt, wobei gemäss:

$$Cr_2(CO)_{10}J + 6NH_3 \longrightarrow [Cr(CO)_2(NH_3)_4][Cr(CO)_3(NH_3)_2J] + 5CO$$

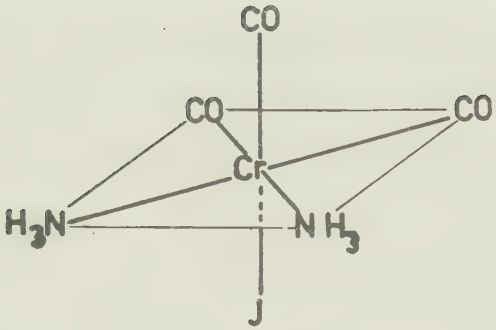
das ockergelbe, luftempfindliche, wasserlösliche Tetrammin-dicarbonyl-chrom(+I)-jodo-diammin-tricarbonyl-chromat(0) entsteht. Die hauptsächlich gebildeten Verbindungen $Cr(CO)_5NH_3$ und NH_4J können durch geeignete Lösungsmittel (Aceton und Methanol) leicht abgetrennt werden.

Es konnte somit gezeigt werden, daß bei den Umsetzungen von $Cr(CO)_5J$ und $Cr_2(CO)_{10}J$ das gleiche trans-konfigurierte Dicarbonyl-chrom(+I)-Kation, $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]^+$, gebildet wird. Während jedoch bei der Reaktion des $Cr(CO)_5J$ J^--Ionen entstehen, lassen sich diese im Falle des zweikernigen $Cr_2(CO)_{10}J$ nicht nachweisen. Vielmehr wird durch die Bildung des $[Cr(CO)_3(NH_3)_2J]^-$-Anions nachgewiesen, daß in der Cr-J-Cr-Brücke nur eine der Metall-Halogen-Bindungen gelöst wird.

Die Bildung dieses neuen Verbindungstyps mit kationischem und anionischem CO läßt sich ohne weiteres erklären, wenn man dem $Cr_2(CO)_{10}J$ die folgende Mesomerie zu Grunde legt:

$$(OC)_5\overset{+I}{Cr}-J-\overset{0}{Cr}(CO)_5 \longleftrightarrow (OC)_5\overset{0}{Cr}-J-\overset{+I}{Cr}(CO)_5$$

Bei der Spaltung der Cr-J-Cr-Bindung mit flüssigem NH_3 erhält man unter CO-Substitution einerseits das paramagnetische $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]^+$-Kation und andererseits das diamagnetische $[Cr(CO)_3(NH_3)_2J]^-$-Anion, das sich vom $[Cr(CO)_5J]^-$ durch Ersatz von zwei CO-Gruppen durch zwei NH_3-Moleküle ableitet und in dem sich auf Grund des IR-Spektrums die drei CO in cis-Stellung befinden (Abb. 3).



$[Cr(CO)_3(NH_3)_2J]^-$

Abb. 3: Struktur des $[Cr(CO)_3(NH_3)_2J]^-$-Anions

Die Bildung des $[Cr(CO)_3(NH_3)_2J]^-$-Anions ist deswegen von besonderem Interesse, weil es, wie diesbezügliche Versuche von H. Behrens und W. Ziegler[32] gezeigt haben, nicht möglich ist, im $[Cr(CO)_5J]^-$-Anion CO-Gruppen durch andere Liganden direkt zu substituieren. Setzt man nämlich $[N(C_2H_5)_4][Cr(CO)_5J]$ mit flüssigem

---

32) H. Behrens und W. Ziegler, unveröffentlichte Arbeiten

NH_3 um, so wird gemäss:

$$[N(C_2H_5)_4][Cr(CO)_5J] + NH_3 \longrightarrow Cr(CO)_5NH_3 + [N(C_2H_5)_4]J$$

je nach Temperaturbedingungen ausschließlich $Cr(CO)_5NH_3$ bzw. $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ gebildet.

Den ionogenen Charakter von $[Cr(CO)_2(NH_3)_4][Cr(CO)_3(NH_3)_2J]$ kann man sowohl durch Leitfähigkeitsmessungen in Wasser als auch durch Fällungsreaktionen aus der wässrigen Lösung nachweisen. Mit Kalignost erhält man eine rosarote Fällung, deren IR-Spektrum völlig identisch mit dem aus $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$ und Kalignost dargestellten Produkt ist. Dagegen entsteht mit $[Ni(phen)_3]Cl_2$ ein dunkelbrauner Niederschlag, dessen IR-Spektrum nur noch die für anionisches CO charakteristischen langwelligen Absorptionsbanden enthält. Infolge der geringen Substanzmengen konnten jedoch von den beiden Fällungen keine Analysen vorgenommen werden.

C) Darstellung und Eigenschaften des Jodo-dekacarbonyl-dichromat(0)-Anions

Nachdem es gelungen war, durch Oxydation des diamagnetischen Anions $[Cr(CO)_5J]^-$ auch den analogen tiefblauen, paramagnetischen Neutralkomplex $Cr(CO)_5J$ darzustellen, ergab sich die Frage, ob sich durch Reduktion des zweikernigen $Cr_2(CO)_{10}J$ auch das entsprechende Anion $[Cr_2(CO)_{10}J]^-$ realisieren läßt:

$$Cr_2(CO)_{10}J + \ominus \xrightarrow{Na/Hg} [Cr_2(CO)_{10}J]^- .$$

Tatsächlich färbt sich die tiefgrüne Lösung von $Cr_2(CO)_{10}J$ beim Schütteln mit Natriumamalgam in THF innerhalb weniger Minuten gelb. Die hierbei quantitativ gebildeten Jodo-dekacarbonyl-chromat(0)-Anionen lassen sich mit $[Ni(phen)_3]^{2+}$-Kationen als ockergelbes, wenig luftempfindliches, in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ mäßig und in Wasser, Petroläther und Benzol schwerlösliches $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}J]_2$ stabilisieren und analytisch, IR-spektroskopisch sowie magnetisch charakterisieren.

Aus dem IR-Spektrum ergibt sich, daß im $[Cr_2(CO)_{10}J]^-$-Anion, wie im $Cr_2(CO)_{10}J$, eine doppelt-oktaedrische Anordnung der Liganden vorliegt, in der das Jodid-Ion die beiden Chromatome miteinander verknüpft:

$$[(OC)_5Cr\text{-}J\text{-}Cr(CO)_5]^-$$

Daß tatsächlich ein Chrom(0)-Komplex mit einem diamagnetischen Anion vorliegt, ergibt sich aus der magnetischen Messung, die einen Paramagnetismus von μ_{eff} = 2,93 B.M. zeigt, der ausschließlich auf das $[Ni(phen)_3]^{2+}$-Kation zurückzuführen ist.

Die Lösung von $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}J]_2$ in Aceton zersetzt sich rasch, weil der gelbe zweikernige Komplex in Lösung in die intensiv rot gefärbte einkernige Verbindung $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5J]_2$ übergeht. Aus diesem Grunde sind reproduzierbare Leitfähigkeitsmessungen nicht möglich.

Mit der Darstellung des Jodo-dekacarbonyl-dichromat(0)-anions sind nunmehr die folgenden Anion- und Neutralkomplexe aus der Reihe der Chrom-carbonyl-jod-verbindungen bekannt:

$[Cr(CO)_5J]^-$	$[Cr_2(CO)_{10}J]^-$
$Cr(CO)_5J$	$Cr_2(CO)_{10}J$.

Die weiteren Untersuchungen sollen sich nun mit der Frage beschäftigen, ob sich die gleichen Verbindungstypen auch mit den Pseudohalogenen CN und SCN darstellen lassen.

D) Über neue Carbonyl-cyan-Verbindungen des Chroms

Nachdem H. Behrens und J. Köhler[8,9] Alkali-cyano-pentacarbonyl-chromat(0) durch Umsetzung von $Na_2[Cr(CO)_5]$ mit KCN bzw. $(CN)_2$ gemäss:

$$[Cr(CO)_5]^{2-} + CN^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{Wasser}} [Cr(CO)_5CN]^- + 2OH^- + H_2$$

$$Na_2[Cr(CO)_5] + (CN)_2 \xrightarrow{\text{THF}} Na[Cr(CO)_5CN] + NaCN$$

darstellen konnten, wurde in Analogie zur Synthese des Neutralkomplexes $Cr(CO)_5J$ zunächst versucht, $[Cr(CO)_5CN]^-$ durch geeignete Agentien, wie Fe^{3+} oder H_2O_2, zu $Cr(CO)_5CN$ zu oxydieren. Diese Versuche schlugen jedoch fehl, da alle Reaktionen unter CO-Entwicklung zu Chrom(III)-Verbindungen führen.

$Cr(CO)_5CN$ läßt sich jedoch in einer quantitativen Umsetzung aus $Cr(CO)_5J$ und JCN in Wasser, dem etwa 10% Aceton zugesetzt sind, darstellen,

$$Cr(CO)_5J + JCN \longrightarrow Cr(CO)_5CN + J_2,$$

wobei in einer Synproportionierungsreaktion gleichzeitig elementares Jod gebildet wird.

IR-Spektrum, Molekulargewichtsbestimmung und magnetische Messung ergeben eindeutig, daß das tiefgrüne $Cr(CO)_5CN$, wie das dunkelblaue $Cr(CO)_5J$, monomolekular und oktaedrisch gebaut ist. Wie erwartet, zeigt die Verbindung

in Übereinstimmung mit einem ungepaarten Elektron einen Paramagnetismus von μ_{eff} = 1,70 B.M.; sie erweist sich, in Aceton gelöst, als Nichtelektrolyt. Die gegenüber Luftsauerstoff relativ unempfindliche Verbindung, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt, ist unterhalb -25° völlig stabil. Das im Gegensatz zum $Cr(CO)_5J$ nicht flüchtige $Cr(CO)_5CN$ ist mäßig in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, gut in Aceton und Acetonitril und schwer in Wasser, Benzol und Cyclohexan löslich. Diese Lösungen erweisen sich auch bei peinlichstem Luftausschluß als sehr unbeständig.

Das paramagnetische $Cr(CO)_5CN$ ist wesentlich instabiler als das diamagnetische $Mn(CO)_5CN$, das vor kurzem von B. Chiswell und L.M. Venanzi[33] durch Umsetzung von Natrium-pentacarbonyl-manganat(-I) mit Jodcyan

$$Na[Mn(CO)_5] + JCN \longrightarrow Mn(CO)_5CN + NaJ$$

gewonnen wurde.

Beim Erwärmen von $Cr(CO)_5CN$ im Hochvakuum bei 55° sublimieren dunkelgrüne Kristalle ab, deren IR-Spektrum ausschließlich C-O-Absorptionsbanden, aber keine C-N-Valenzschwingungen mehr aufweist. Wieweit es sich

---

33) B.Chiswell und L.M.Venanzi, J.chem.Soc.[London] 1966, 417

hierbei um ein mehrkerniges Chromcarbonyl handelt, das z.B. nach der Gleichung

$$3\ Cr(CO)_5CN \longrightarrow Cr_3(CO)_{15} + 3/2\ (CN)_2$$

gebildet werden könnte, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

In seinen chemischen Eigenschaften unterscheidet sich $Cr(CO)_5CN$ in mancher Hinsicht von der Jod-Verbindung $Cr(CO)_5J$, die sich sowohl durch $[Cr(CO)_5J]^-$ als auch durch $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$:

$$Cr(CO)_5J + [Cr(CO)_5J]^- \longrightarrow Cr_2(CO)_{10}J + J^-$$

$$4\ Cr(CO)_5J + [Cr_2(CO)_{10}]^{2-} \longrightarrow 2Cr_2(CO)_{10}J + 2[Cr(CO)_5J]^-$$

verhältnismäßig leicht zum zweikernigen Komplex reduzieren läßt. Es ist nicht gelungen, diese Reaktionen auch auf die Cyanid-Verbindung zu übertragen, d.h. es war bisher nicht möglich, den zweikernigen Neutralkomplex $Cr_2(CO)_{10}CN$ mit einer CN-Brücke zwischen den beiden Chromatomen zu isolieren.

Bereits früher hatten H. Behrens und J. Köhler[9] bei der Darstellung von $Na[Cr(CO)_5CN]$ aus $Na_2[Cr(CO)_5]$ mit $(CN)_2$ in THF vermutet, daß in einer Nebenreaktion auch Natrium-cyano-dekacarbonyl-dichromat(0) gebildet

wird, in der also das zweikernige Anion $[Cr_2(CO)_{10}CN]^-$ vorliegt:

$$2[Cr(CO)_5]^{2-} + 2(CN)_2 \longrightarrow [Cr_2(CO)_{10}CN]^- + 3CN^-.$$

Hierbei wurde vermutet, daß $[Cr(CO)_5]^{2-}$ zunächst durch $(CN)_2$ zu $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ oxydiert wird, das dann mit weiterem $(CN)_2$ $[Cr_2(CO)_{10}CN]^-$ gibt:

$$[Cr_2(CO)_{10}]^{2-} + (CN)_2 \longrightarrow [Cr_2(CO)_{10}CN]^- + CN^-.$$

Tatsächlich läßt sich zeigen, daß $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ mit Dicyan in THF zu $Na[Cr_2(CO)_{10}CN]$ umgesetzt wird, das sich als schwerlösliches $[N(CH_3)_4][Cr_2(CO)_{10}CN]$ ausfällen läßt.

Das IR-Spektrum dieser Tetramethyl-ammonium-Verbindung ergibt eindeutig, daß das $[Cr_2(CO)_{10}CN]^-$-Anion grundsätzlich die gleiche Struktur wie das $[Cr_2(CO)_{10}J]^-$-Anion besitzt. Somit steht es außer Zweifel, daß sich die CN-Gruppe in Brückenstellung zwischen den beiden Chromatomen befindet, so daß einerseits eine Metall-Kohlenstoff- und andererseits eine Metall-Stickstoff-Bindung vorliegt.

Abschließend sei noch erwähnt, daß sich, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, $Cr(CO)_5CN$ auch dann bildet, wenn $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ mit überschüssi-

gem JCN in THF gemäss:

$$Na_2[Cr_2(CO)_{10}] + 2\ JCN \longrightarrow 2\ Cr(CO)_5CN + 2\ NaJ$$

umgesetzt wird. Infolge der schon erwähnten Zersetzlichkeit des $Cr(CO)_5CN$ in organischen Lösungsmitteln lassen sich jedoch auf diese Weise keine analysenreine Verbindungen erhalten.

E) Über neue Carbonyl-thiocyanat-Verbindungen des Chroms

Durch direkte Umsetzung von $Cr(CO)_5$ mit $[N(CH_3)_4]SCN$ in Diglym konnten A. Wojcicki und M.F. Farona[34] vor einiger Zeit den gelben, diamagnetischen, oktaedrisch-konfigurierten Isothiocyanato-pentacarbonyl-chromat(0)-Komplex $[N(CH_3)_4][Cr(CO)_5NCS]$ darstellen, dessen IR-Spektrum auf eine Cr-N-Bindung schließen läßt. Dieses Anion ist isoelektronisch mit dem von den gleichen Autoren[35] isolierten goldgelben, diamagnetischen $Mn(CO)_5SCN$, in dem auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen allerdings eine Mn-S-Bindung vorliegt.

H. Behrens, R. Schwab und D. Herrmann[36] erhielten bei der Oxydation von $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ mit einer wässrigen Lösung von $FeCl_3$ bei Anwesenheit von überschüssigem KSCN gemäss:

$$[Cr_2(CO)_{10}]^{2-} + 2Fe^{3+} + 2SCN^- \longrightarrow 2[Cr(CO)_5NCS]^- + 2Fe^{2+}$$

das gleiche Isothiocyanato-pentacarbonyl-chromat(0)-Anion, das man mit $[N(CH_3)_4]J$ als schwerlösliches $[N(CH_3)_4][Cr(CO)_5NCS]$ ausfällen kann.

Der einkernige Neutralkomplex $Cr(CO)_5NCS$ läßt sich durch Oxydation dieses Anions nicht darstellen.

---

34) A.Wojcicki und M.F.Farona, J.inorg.nuclear Chem.26, 2289(1964)

35) A.Wojcicki und M.F. Farona, Inorg.Chem.3, 151(1964)

36) H.Behrens, R.Schwab und D.Herrmann, Z.Naturforschg.21b, 590(1966)

Man erhält ihn jedoch in einer quantitativen Reaktion, wenn man, in Analogie zur Cyanid-Verbindung, $Cr(CO)_5J$ mit (JSCN) gemäss:

$$Cr(CO)_5J + (JSCN) \longrightarrow Cr(CO)_5NCS + J_2$$

in Wasser, dem etwa 10% Aceton zugesetzt sind, zur Umsetzung bringt.

Führt man die Oxydation von $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ bei Anwesenheit von KSCN mit überschüssigem $FeCl_3$ durch, dann wird der zunächst entstehende einkernige, anionische Komplex weiter zum zweikernigen Neutralkomplex $Cr_2(CO)_{10}SCN$ oxydiert[36]:

$$2[Cr(CO)_5NCS]^- + Fe^{3+} \longrightarrow Cr_2(CO)_{10}SCN + Fe^{2+} + SCN^-.$$

Durch Reduktion dieser Verbindung mit Natriumamalgam in THF gelangt man schließlich gemäss:

$$Cr_2(CO)_{10}SCN + \ominus \xrightarrow{Na/Hg} [Cr_2(CO)_{10}SCN]^-$$

zum Thiocyanato-dekacarbonyl-dichromat(0)-Anion, das durch Fällung mit $[Ni(phen)_3]Cl_2$ als $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}SCN]_2$ charakterisiert werden kann.

Die durch die beschriebenen Reaktionen dargestellten Verbindungen $[N(CH_3)_4][Cr(CO)_5NCS]$, $Cr(CO)_5NCS$, $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}SCN]_2$ und $Cr_2(CO)_{10}SCN$ konnten durch

Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR-Spektrum und magnetische Messung besonders auch bezüglich ihrer Struktur völlig gesichert werden.

Wie erwartet, sind die beiden gelben ein- und zweikernigen Anionen diamagnetisch, wobei im Falle des $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}SCN]_2$ ein Paramagnetismus von μ_{eff} = 3,01 B.M. gefunden wurde, der allein durch die magnetischen Eigenschaften des $[Ni(phen)_3]^{2+}$-Kations bedingt ist.

Dagegen findet man für die beiden tiefrot gefärbten Neutralkomplexe $Cr_2(CO)_{10}SCN$ und $Cr(CO)_5NCS$ in Übereinstimmung mit jeweils einem ungepaarten Elektron einen Paramagnetismus von μ_{eff} = 1,75 B.M.[x] bzw. μ_{eff} = 1,65 B.M. (für $Cr_2(CO)_{10}J$: μ_{eff} = 1,74 B.M.[x]).

In Aceton gelöst, erweisen sich die beiden Verbindungen als Nichtelektrolyte.

Wie im IR-spektroskopischen Teil dieser Arbeit noch ausführlich dargelegt wird, liegen in den beiden einkernigen, oktaedrisch konfigurierten Komplexen $[Cr(CO)_5NCS]^-$ und $Cr(CO)_5NCS$ Isothiocyanat-Verbindungen

---

[x] Für diese magnetischen Messungen danke ich verbindlichst Herrn Priv.-Doz.Dr.H.P.Fritz vom Anorg.chem. Laboratorium der T.H.München

mit Cr-N-Bindungen vor, während die Liganden in den zweikernigen Komplexen $[Cr_2(CO)_{10}SCN]^-$ und $Cr_2(CO)_{10}SCN$ doppelt-oktaedrisch angeordnet sind und die SCN-Gruppe die beiden Chromatome miteinander verknüpft. (Abb. 4).

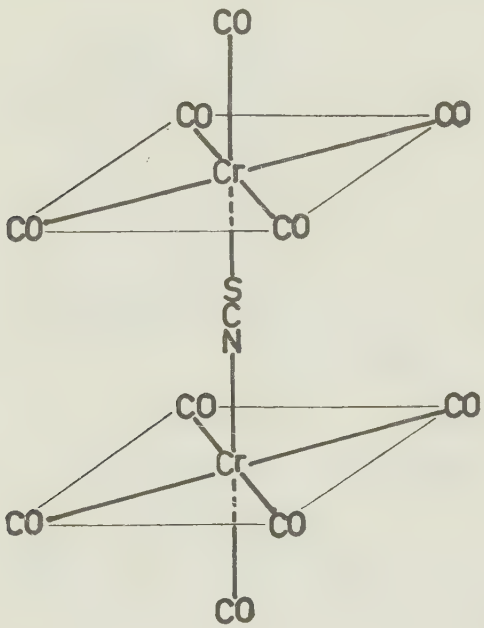


Abb. 4: Struktur von $[Cr_2(CO)_{10}SCN]^-$ bzw. $Cr_2(CO)_{10}SCN$

Die beiden wenig luftempfindlichen anionischen Komplexe, die in Aceton gut, in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ mäßig und in Wasser, Petroläther und Benzol schwer löslich sind, erwei-

sen sich bei Raumtemperatur als stabil. Bemerkenswerterweise zerfällt auch hier, ähnlich wie bei der analogen Jodverbindung, das zweikernige Anion $[Cr_2(CO)_{10}SCN]^-$ in acetonischer Lösung in die einkernige Verbindung $[Cr(CO)_5NCS]^-$. Aus diesem Grunde sind reproduzierbare Leitfähigkeitsmessungen nicht möglich. Die beiden tiefgefärbten, hydrophoben, gegenüber Luftsauerstoff relativ unempfindlichen Neutralkomplexe, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen, sind erst unterhalb -25^o völlig stabil. Sie sind in polaren organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe, in unpolaren Solventien dagegen mit roter Farbe löslich. Die Lösungen sind jedoch auch bei sorgfältigstem Ausschluß von Luftsauerstoff sehr unbeständig.

In der gleichen Weise, wie sich $Cr_2(CO)_{10}J$ durch $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ bei Gegenwart von J^--Ionen zu $[Cr(CO)_5J]^-$ reduzieren läßt, erfolgt auch bei der Einwirkung von $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ auf $Cr_2(CO)_{10}SCN$ bei Gegenwart von SCN^--Ionen Bildung des Anions $[Cr(CO)_5NCS]^-$:

$$2Cr_2(CO)_{10}SCN + [Cr_2(CO)_{10}]^{2-} + 4SCN^- \longrightarrow 6[Cr(CO)_5NCS]^-.$$

Mit flüssigem NH_3 reagiert $Cr_2(CO)_{10}SCN$ wie die entsprechende Jodverbindung, d.h. es erfolgt Reduktion der Chromverbindung zu $Cr(CO)_5NH_3$ und $[Cr(CO)_5NCS]^-$

unter gleichzeitiger Freisetzung von elementarem Stickstoff:

$$3Cr_2(CO)_{10}SCN + 7NH_3 \longrightarrow 3Cr(CO)_5NH_3 + 3NH_4[Cr(CO)_5NCS] + 1/2\ N_2.$$

Bei dieser Reaktion, die einheitlich und quantitativ verläuft, entstehen $Cr(CO)_5NH_3$ und $NH_4[Cr(CO)_5NCS]$ bemerkenswerterweise im Verhältnis 1:1.

Wegen der Schwerlöslichkeit des $Cr(CO)_5NH_3$ in Wasser lassen sich die beiden Verbindungen leicht voneinander trennen. Auch gegenüber den zweizähnigen Liganden bipy, phen und DP verhält sich $Cr_2(CO)_{10}SCN$ genau wie $Cr_2(CO)_{10}J$. Unter Eliminierung von 2 Mol CO entstehen stets Tetracarbonylderivate des $Cr(CO)_6$:

$$Cr_2(CO)_{10}SCN + 2D \longrightarrow 2Cr(CO)_4D + 2\ CO + SCN\ ;$$
$$D = bipy, phen, DP$$

die analytisch und IR-spektroskopisch mit den auf anderen Wegen dargestellten Verbindungen identisch sind[19,20,21].

Über das Schicksal des SCN-Radikals lassen sich bis jetzt keine Aussagen machen. Vermutlich geht es über Dirhodan in polymere Produkte über.

F) Zur Kenntnis des Isocyanato-pentacarbonyl-chromat(0)-Anions

Nachdem W. Beck und H.S. Smedal[37] die Bildung von Isocyanato-pentacarbonyl-wolframat(0)-Anionen, $[W(CO)_5NCO]^-$, bei der Umsetzung von $W(CO)_6$ mit KOCN bzw. mit $[N(C_2H_5)_4]N_3$ in Diglym nachweisen konnten, war schließlich die Frage von Interesse, ob sich die entsprechende Chromat-Verbindung durch Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit KOCN realisieren läßt.

Tatsächlich verläuft die Reaktion in Methanol in analoger Weise wie die Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit KCN, d.h. es wird gemäss:

$$Cr(CO)_5J + KOCN \longrightarrow K[Cr(CO)_5NCO] + 1/2\ J_2$$

Kalium-isocyanato-pentacarbonyl-chromat(0) unter gleichzeitiger Abscheidung von elementarem Jod gebildet. Das IR-Spektrum des ockergelben, temperaturbeständigen und verhältnismäßig wenig luftempfindlichen $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5NCO]_2$, das in Wasser schwerlöslich, in Aceton, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ dagegen leicht löslich ist, zeigt, daß der Cyanat-Rest im Anion nicht über eine Chrom-Sauerstoff-, sondern über eine Chrom-Stickstoff-Bindung gebunden ist.

---

37) W.Beck und H.S.Smedal, Angew.Chem. 78, 267(1966)

Alle Versuche $[Cr(CO)_5NCO]^-$ mit geeigneten Oxydationsmitteln in die Neutralkomplexe $Cr(CO)_5$ NCO bzw. $Cr_2(CO)_{10}NCO$ zu überführen brachten keinen Erfolg, da sich die wässrigen Lösungen unter CO-Abgabe und Bildung von Cr(III)-Salzen zersetzen.

In Tabelle 1 sind alle bisher bekannten Verbindungstypen der allgemeinen Zusammensetzung $[Cr(CO)_5X]^-$, $Cr(CO)_5X$, $[Cr_2(CO)_{10}X]^-$ und $Cr_2(CO)_{10}X$, wobei X = J, CN, SCN, OCN ist, aufgeführt.

Tabelle 1

X	$[Cr(CO)_5X]^-$	$Cr(CO)_5X$	$[Cr_2(CO)_{10}X]^-$	$Cr_2(CO)_{10}X$
J	$[Cr(CO)_5J]^-$	$Cr(CO)_5J$	$[Cr_2(CO)_{10}J]^-$	$Cr_2(CO)_{10}J$
CN	$[Cr(CO)_5CN]^-$	$Cr(CO)_5CN$	$[Cr_2(CO)_{10}CN]^-$	-
SCN	$[Cr(CO)_5NCS]^-$	$Cr(CO)_5NCS$	$[Cr_2(CO)_{10}SCN]^-$	$Cr_2(CO)_{10}SCN$
OCN	$[Cr(CO)_5NCO]^-$	-	-	-

G) Diskussion der IR-Spektren

1.) IR-Spektren von $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]I^+$, $[Cr(CO)_3NH_3)_2J]^-$ und $[Cr(CO)_2(NH_3)_2(CN)_2]I^-$

Das Auftreten nur einer scharfen C-O-Absorption (A_{2u}) im Spektrum des $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]^+$-Kations weist darauf hin, daß die CO-Gruppen zueinander in trans-Position und zu den NH_3-Molekülen in cis-Stellung stehen (Punktgruppe D_{4h}).

Somit können die negativen Ladungen im Chromatom, die durch die in einer Ebene liegenden 4 $\overset{(-)(+)}{Cr\text{-}NH_3}$-Bindungen zustande kommen, nicht vom Chrom in die antibindenden π-Orbitale der CO-Gruppen weitergegeben werden; dies bedingt die ungewöhnlich hohe C-O-Frequenz (2238 cm^{-1}st, fest/KBr), die noch bei keinem anderen kationischen Kohlenoxid-Komplex beobachtet wurde. Auf Grund der hohen Symmetrie lassen sich auch die N-H-Schwingungen ohne weiteres zuordnen:

3298 sst	ν_{as} NH_3	
3167 sch	ν_s NH_3	fest/KBr
1615 m	δ_{as} NH_3	
1287 m	δ_s NH_3	
750 m	p_r NH_3	

Intensität und Anzahl der C-O-Valenzschwingungen im Spektrum des $[Cr(CO)_3(NH_3)_2J]^-$-Anions lassen auf

pseudo-C_{3v}-Symmetrie schließen:

ν_{CO} = 1885, 1880 st(A_1), 1734 sst, b(E), fest/KBr.

Sämtliche CO-Moleküle befinden sich also in cis-Stellung. Infolge der schlechten π-Acceptoreigenschaften des Jods und der hohen negativen Ladung des Chromatoms sind die C-O-Banden im Vergleich zu anderen Tricarbonyl-Verbindungen[38] erheblich nach langen Wellen verschoben. Die N-H-Schwingungen werden folgendermaßen zugeordnet:

3385 sst	ν_{as} NH_3	
3220 st	ν_s NH_3	
1598 m	δ_{as} NH_3	fest/KBr
1213 m	δ_s NH_3	
738 m	p_r NH_3	

Da das Spektrum des $[Cr(CO)_2(NH_3)_2(CN)_2]^-$-Anions jeweils eine intensive C-N- und C-O-Bande aufweist, stehen die CN- und CO-Gruppen in trans-Stellung (Punktgruppe D_{2h}).

Faßt man NH_3 als Punktmasse auf, so sind nach der Zahl der inneren (Valenz-)Koordinaten 10 Valenzschwingungen der Rassen $5A_g+2B_{1u}+2B_{2u}+B_{3u}$ zu erwarten, wenn man die z-Achse des Moleküls in die Bindungsrichtung der Cr-C-O-Bindung legt. Da jedoch nur die asymmetrischen Valenzschwingungen B_{1u}, B_{2u} und B_{3u}

---

38) H. Behrens und N. Harder, Chem. Ber. 97, 433 (1964)

IR-aktiv sind, reduziert sich ihre Zahl auf 5. Zugeordnet wurden insbesondere die $\nu_{as\ CN}$ = 2121 m (B_{2u}) und die $\nu_{as\ CO}$ = 1862 m, (B_{1u}), fest/KBr. Auf Grund dieser Zuordnungen gilt die oben angegebene Struktur als gesichert.

2.) IR-Spektren von $Cr(CO)_5X$ (X = CN, SCN)

Die C-O-Valenzfrequenzen der neutralen, einkernigen Verbindungen $Cr(CO)_5CN$ und $Cr(CO)_5NCS$ sind gegenüber den entsprechenden Anionen $[Cr(CO)_5CN]^-$ bzw. $[Cr(CO)_5NCS]^-$ erwartungsgemäß nach höheren Frequenzen verschoben (Lösung in Chloroform) 2049,5s(A_1); 1983,5 st(A_1); 1948,5sst (E) bzw. 2031 m (A_1); 1983,5 st(A_1); 1947,5sst (E), während die Lage der ν_{CN}-Banden in den beiden Neutralkomplexen praktisch konstant geblieben ist: 2112 s (A_1) bzw. 2114 s-m (A_1). Die Anzahl der IR-aktiven C-O-Absorptionen läßt in beiden Fällen auf C_{4v}-Symmetrie schließen, wobei auf Grund der C-N- sowie C-S-Absorptionen (735 s (A_1), fest/KBr) im $Cr(CO)_5NCS$ auf eine lineare Cr-N-C-S-Verknüpfung geschlossen werden kann (ν_{CrN} = 331 ss (A_1), Lösung in CH_2Cl_2) und somit, wie im $[Cr(CO)_5NCS]^-$-Anion, ein Isothiocyanat-Komplex vorliegt.

3.) IR-Spektrum von $Cr_2(CO)_{10}SCN$

Das IR-Spektrum des $Cr_2(CO)_{10}SCN$ zeigt in Übereinstimmung mit der Punktgruppe D_{4d} drei in ihrer Intensität verschiedene C-O-Absorptionen (2024,5 s (B_2); 1988 st (E_1); 1966,5 m B_2; Lösung in Cyclohexan). Die kurzwellige, intensitätsschwache A_1-Schwingung kann den trans-ständigen CO-Gruppen zugeordnet werden, während die langwellige, intensitätsstärkere Schwingung der Rasse A_1 für das Vorliegen einer Metall-Schwefel-Bindung charakteristisch ist[39]. Für die lineare Cr-N-C-S-Cr-Bindung spricht auch die Lage der C-N- bzw. C-S-Valenzfrequenzen (2142 ss bzw. 742 ss). Wie für das $(OC)_5Cr\text{-}J\text{-}Cr(CO)_5$[13] ergibt sich somit eine doppelt-oktaedrische Anordnung der Liganden, wobei die NCS-Gruppe die beiden Cr-Atome miteinander verknüpft.

---

39) M.F.Farona und A.Wojcicki, Inorg.Chem. 4, 857 (1965)

4.) IR-Spektren von $[Cr_2(CO)_{10}X]^-$ (X = J, CN, SCN)

Die Frequenzen der C-O-Valenzschwingungen der zweikernigen Dekacarbonyl-chromat-Anionen $[Cr_2(CO)_{10}X]^-$ (X = J, SCN) sind gegenüber denjenigen der Neutralkomplexe $Cr_2(CO)_{10}X$ nach langen und im Vergleich zu den einkernigen Anionen $[Cr(CO)_5X]^-$ etwas nach kurzen Wellen verschoben. Auch die C-O-Absorptionsfrequenzen des $[Cr_2(CO)_{10}CN]^-$ liegen erwartungsgemäß etwas höher als diejenigen von $[Cr(CO)_5CN]^-$.

Während im $[Cr_2(CO)_{10}CN]^-$ die kurzwellige, schwache Absorption bei 2129 cm^{-1} einer C-N- und die langwellige, sehr schwache Bande bei 328 cm^{-1} (Lösung in CH_2Cl_2) einer Cr-C- oder Cr-N-Schwingung entspricht, beobachtet man im Spektrum des $[Cr_2(CO)_{10}SCN]^-$ entsprechend eine kurzwellige und zwei längerwellige Absorptionen (Lösung in CH_2Cl_2: 2145 ss, 764 s und 303 s), die einer C-N-, C-S- sowie einer Cr-S- oder Cr-N-Valenzschwingung zuzuordnen sind. Damit hat sich erwiesen, daß in den beiden zuletzt genannten Komplexen die Cr-Atome über eine CN- bzw. SCN-Brücke miteinander verbunden sind. Infolge der Ungleichheit der Atome in den Brücken CN und SCN fehlen die zu einer D_{4d}-Symmetrie gehörenden Drehspiegelachsen. Dies macht sich jedoch im IR-Spektrum nicht bemerkbar, so daß entsprechend der pseudo-D_{4d}-Symmetrie jeweils drei ν_{CO}-Banden (in cm^{-1}) gefunden werden (Lösung in CH_2Cl_2): 1983 m (B_2); 1942 sst(E_1);

1879 m (B_2) für $[Cr_2(CO)_{10}CN]^-$ und 1982 s (B_2); 1940 sst (E_1); 1883 m (B_2) für $[Cr_2(CO)_{10}SCN]^-$.

Infolge der verminderten π-Acceptoreigenschaften des Jods gegenüber der CN- bzw. SCN-Gruppe liegen die C-O-Frequenzen (in cm^{-1}) des $[Cr_2(CO)_{10}J]^-$ gegenüber denjenigen der $[Cr_2(CO)_{10}CN]^-$- oder $[Cr_2(CO)_{10}SCN]^-$-Anionen bei etwas längeren Wellen (Lösung in CH_2Cl_2): 1971 s (B_2); 1925 sst (E_1); 1868 m (B_2). Die Anzahl der C-O-Absorptionen läßt auch im $[Cr_2(CO)_{10}J]^-$, wie im neutralen zweikernigen $Cr_2(CO)_{10}J$, auf eine Cr-J-Cr-Bindung schließen, so daß in beiden Fällen die D_{4d}-Symmetrie erfüllt ist.

Schließlich sei noch bemerkt, daß auf Grund der IR-Auswahlregeln für die beschriebenen zweikernigen Komplexe grundsätzlich auch eine D_{4h}-Symmetrie in Frage kommt. Nachdem jedoch eine Röntgenstrukturanalyse beim $Mn_2(CO)_{10}$ [40] eindeutig eine D_{4d}-Symmetrie ergeben hat, dürfte dieser Analogieschluß bei den genannten Anionen mit einer J-, CN- und SCN-Brücke gerechtfertigt sein. Ein Vergleich aller Spektren ergibt nun, daß die kurzwelligsten C-O-Absorptionen die neutralen, einkernigen Derivate $Cr(CO)_5X$ zeigen, es folgen dann die C-O-Banden der zweikernigen Verbindungen $Cr_2(CO)_{10}J$, $Cr_2(CO)_{10}SCN$ und $[Cr_2(CO)_{10}X]^-$ sowie der einkernigen Anionen $[Cr(CO)_5X]^-$.

---

40) L.F.Dahl, E.Ishishi und R.E.Rundle, J.Chem.Phys. 26, 1750 (1957)

5.) IR-Spektrum vom $[Cr(CO)_5NCO]^-$-Anion

Die Lage der ν_{CN}- und $\nu_{C=O}$-Absorptionen (2224 m (A_1), 1302 s – m (A_1), fest/KBr) weisen das $[Cr(CO)_5NCO]^-$-Anion als Isocyanat-Derivat mit einer Cr-N-Bindung wie im $[Cr(CO)_5NCS]^-$-Anion aus. Die Anzahl der C-O-Frequenzen läßt auf C_{4v}-Symmetrie schließen (ν_{CO}(in cm^{-1}): 2059 s (A_1), 1914 sst (E), 1853 st(A_1), fest/KBr). Bei 1975 cm^{-1} erscheint eine Absorption mittlerer Intensität, die eine an sich verbotene B_1-Schwingung ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

A) Arbeitsmethodik

Sämtliche Arbeiten müssen unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff in sorgfältig gereinigter Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt werden. Die Feinreinigung des Schutzgases erfolgt mit Hilfe einer $CrSO_4$-Lösung, die Trocknung durch conc. H_2SO_4, KOH und P_2O_5. Bei der Durchführung der Umsetzungen, speziell in flüssigem NH_3, verfährt man nach der bereits in früheren Arbeiten ausführlich beschriebenen Arbeitsweise[1,10,41].

Als Reaktionsgefäße werden vornehmlich Einschlußrohre oder Schlenkrohre mit seitlich angesetztem Hahn verwendet.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen werden mit einem Beckmann IR 7-Doppelstrahl-Infrarot-Spektralphotometer mit NaCl Gitteroptik aufgenommen. Eventuell freigesetzte Gase (CO und N_2) werden an einer Geissler-Pumpe nach Toepler abgepumpt und mit einem Fraktometergerät F6 der Firma Perkin-Elmer analysiert. Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgt nach der osmometrischen Methode mit einem Mechrolab Osmometer Modell 301 A, die Leitfähigkeiten werden mit einem Konduktoskop der Firma Lauten-

41) W.Haag, Dissertation T.H.München 1960

schlager, München, ermittelt. Die magnetischen Messungen werden entweder nach Gouy[42] oder, wenn die Verbindung gut löslich ist, nach der NMR-Methode durchgeführt[43].

Zur Analyse von Chrom, Jod und Schwefel werden die Verbindungen nach B. Wurtzschmitt[44] mit Na_2O_2 und Äthylenglycol aufgeschlossen; Chrom und Jod werden jodometrisch titriert, Schwefel als $BaSO_4$ gefällt.

Um Chrom und Jod nebeneinander bestimmen zu können, reduziert man das gebildete CrO_4^{2-} und JO_3^- mit SO_2, oxydiert das gebildete Jodid mit Bromwasser zu Jodat, das nach der Entfernung des überschüssigen Broms mit Ameisensäure jodometisch titriert wird. Nach dem Abrauchen mit conc. H_2SO_4 wird das dreiwertige Chrom mit $NaCH/H_2O_2$ zu Chromat oxydiert und ebenfalls jodometrisch titriert.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff werden durch Elementaranalyse bestimmt.

---

42) W.Klemm, Magnetochemie, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1936, S. 41

43) H.P.Fritz und K.-E.Schwarzhans, J.Organometal. Chem. 1, 208(1964)

44) B.Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27(1950)

B) Darstellung der Ausgangssubstanzen

Das verwendete $Cr(CO)_6$ wird durch Umsetzung von wasserfreiem $CrCl_3$, Al und $AlCl_3$ in absolutem Benzol im Rührautoklaven bei 150 atm CO-Druck und 140° dargestellt und durch Sublimation im Vakuum gereinigt[45].

$Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ wird nach der Methode von H. Behrens und W. Haag[41] durch Reduktion von $Cr(CO)_6$ mit $NaBH_4$ in flüss. NH_3 bei 60° gewonnen.

Durch Oxydation einer essigsauren Lösung von $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ mit einer wässrigen KJ/J_2-Lösung werden die Carbonyljod-verbindungen $Cr_2(CO)_{10}J$ und $Cr(CO)_5J$ erhalten[46,47].

---

45) W.Hafner, Dissertation T.H.München 1956

46) H.Zizlsperger, Dissertation T.H.München 1961

47) R.Schwab, Diplomarbeit Uni.Erlangen-Nürnberg 1964

C) Über das Verhalten des $Cr(CO)_5J$ gegenüber verschiedenen Komplexliganden

1.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit flüss. NH_3

200 mg (0,63 mMol) $Cr(CO)_5J$ werden mit etwa 50 ml NH_3 bei -33^o zur Reaktion gebracht. Nach dem Verdampfen des NH_3 wird der Rückstand zwei Stunden am Hochvakuum getrocknet und dann mit Aceton digeriert, wobei $Cr(CO)_5NH_3$ in Lösung geht und $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$ zurückbleibt. Versetzt man die erhaltene Lösung mit Wasser, so fallen gelbe Kristalle von $Cr(CO)_5NH_3$ aus.

$Cr(CO)_5NH_3$ (209,08)

Ber.: Cr 24,87; C 28,72; H 1,48; N 6,70

Gef.: Cr 24,63; C 28,45; H 1,70; N 7,26

Das in Aceton schwerlösliche $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$ wird zur Entfernung von NH_4J und $CO(NH_2)_2$ mit Methanol gewaschen und analysiert.

Ausbeute: 20 mg (10% d.Th.)

$[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$ (303,06)

Ber.: Cr 17,16; C 7,92; H 3,99; N 18,49; J 41,87

Gef.: Cr 16,94; C 7,90; H 4,45; N 18,76; J 41,81

Magnetische Messung nach der NMR-Methode (in H_2O/tert.Butanol):

$\chi_g = 7,083\ 10^{-6}\ cm^3g^{-1}$; $\mu_{eff} = 2,25$ B.M.

Äquivalenzleitfähigkeit:

7,1 mg $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$ in 20,06 ml H_2O

$\varkappa_{20^\circ} = 0{,}89 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$

$v = 857\ l\cdot Mol^{-1}$

$\mu = 78\ cm^2\cdot\Omega^{-1}\cdot Mol^{-1}$.

Der papierchromatische Nachweis von Harnstoff wird mit einem wässrigen Auszug des gesamten Reaktionsproduktes durchgeführt und als Laufmittel n-Butanol-Wasser-Eisessig (4:2:1) verwendet. Nach dem Trocknen besprüht man mit einer Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd, wobei der Harnstoff durch eine gelbe Farbreaktion angezeigt wird.

R_F-Wert für Harnstoff: 0,55

Umsetzung von $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$ mit KCN in flüss. NH_3

52 mg (0,17 mMol) $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$ und 300 mg (4,6 mMol)KCN werden mit etwa 25 ml NH_3 24 Stunden in einem Einschlußrohr auf 60° erwärmt. Nach dem Abdampfen des NH_3 wird der Rückstand in Wasser aufgenommen und die erhaltene Lösung mit einer solchen von $[Ni(phen)_3]Cl_2$ versetzt, wobei rosa-rotes $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_2(NH_3)_2(CN)_2]_2$ ausfällt, das vor

der Analyse mit Wasser gründlich gewaschen werden muß.

Ausbeute: 110 mg (64% d.Th.)

$[Ni(C_{12}H_8N_2)_3][Cr(CO)_2(NH_3)_2(CN)_2]_2$ (987,59)

Ber.: Ni 5,94; Cr 10,53; C 53,51; H 3,67; N 19,85

Gef.: Ni 5,50; Cr 10,29; C 53,82; H 3,85; N 20,30

2.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit Äthylendiamin

180 mg (0,56 mMol) $Cr(CO)_5J$ werden in einem Schlenkrohr mit 30 ml Äthylendiaminen bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 30 Minuten wird das Amin im Vak. abgezogen und der Rückstand mit Aceton aufgenommen, wobei $Cr(CO)_4$en und Jod in Lösung gehen, $[Cr(en)_3]J$ dagegen zurückbleibt. Beim Versetzen des Acetons mit Wasser fallen gelbe Kristalle von $Cr(CO)_4$en aus.

$Cr(CO)_4C_2H_8N_2$ (224,15)

Ber.: Cr 23,20; C 32,15; H 3,57; N 12,50

Gef.: Cr 22,98; C 32,60; H 3,58; N 12,60

Das in Aceton schwerlösliche $[Cr(en)_3]J$ liegt nach dem Trocknen als analysenreine Verbindung vor.

Ausbeute 20 mg (10% d.Th.)

$[Cr(C_2H_8N_2)_3]J$ (359,18)

Ber.: Cr 14,47; C 20,06; H 6,73; N 23,39; J 35,33

Gef.: Cr 14,56; C 19,76; H 6,29; N 23,52; J 35,28

Magnetische Messung nach der NMR-Methode

(in H_2O/tert.Butanol):

$\chi_g = 5{,}48\ 10^{-6}\ cm^3 g^{-1}$; $\mu_{eff} = 2{,}16$ B.M.

Äquivalenzleitfähigkeit:

8,4 mg $[Cr(en)_3]J$ in 20,06 ml H_2O

$\chi_{20^\circ} = 7{,}79 \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

$v = 860\ l \cdot Mol^{-1}$

$\mu = 67\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$

3.) Umsetzungen von $Cr(CO)_5J$ mit anderen N- und P-Liganden

Alle folgenden Umsetzungen von $Cr(CO)_5J$ mit CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, pyr, $C_6H_5NH_2$, PPh_3, bipy und phen werden im Einschlußrohr und einer Reaktionszeit von 24 Stunden durchgeführt.

Darstellung von $Cr(CO)_5NH_2CH_3$

Einwaage: 165 mg (0,52 mMol) $Cr(CO)_5J$ und 20 g (0,63 Mol) CH_3NH_2

Reaktionstemperatur: -30°

Nach dem Abdampfen des Amins wird das erhaltene Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen, wobei gelbe Kristalle von $Cr(CO)_5NH_2CH_3$ zurückbleiben.

Ausbeute: 105 mg (94% d.Th.)

$Cr(CO)_5NH_2CH_3$ (223,11)

Ber.: Cr 23,31; C 32,31; H 2,26; N 6,28

Gef.: Cr 23,24; C 32,73; H 2,56; N 6,73

Darstellung von $Cr(CO)_5NH_2C_2H_5$

Einwaage: 154 mg (0,48 mMol) $Cr(CO)_5J$ und 20 g (0,45 Mol) $C_2H_5NH_2$

Reaktionstemperatur: -30°

Die Aufarbeitung erfolgt analog der Darstellung des $Cr(CO)_5NH_2CH_3$.

Ausbeute: 100 mg (90% d.Th.)

$Cr(CO)_5NH_2C_2H_5$ (237,14)

Ber.: Cr 21,93; C 35,45; H 2,97; N 5,90

Gef.: Cr 21,68; C 35,88; H 3,38; N 6,08

Umsetzung mit Pyridin

Einwaage: 141 mg (0,45 mMol) $Cr(CO)_5J$ und 25 g (0,31 Mol) pyr

Reaktionstemperatur: -25°

Beim Versetzen der gelben Reaktionslösung mit Wasser fallen gelbe Kristalle von $Cr(CO)_5$pyr aus.

Ausbeute: 110 mg (93% d.Th.)

$Cr(CO)_5C_5H_5N$ (271,16)

Ber.: Cr 19,18; C 44,29; H 1,86; N 5,16

Gef.: Cr 18,94; C 44,15; H 2,04; N 5,10

Umsetzung mit Anilin

Einwaage: 180 mg (0,56 mMol) $Cr(CO)_5J$ und 30 ml Anilin

Reaktionstemperatur: +5°

Die Reaktionslösung wird mit etwas THF und anschließend mit Petroläther versetzt, wobei das analysenreine $Cr(CO)_5NH_2C_6H_5$ ausfällt.

Ausbeute: 130 mg (81% d.Th.)

$Cr(CO)_5NH_2C_6H_5$ (285,05)

Ber.: Cr 18,23; C 46,32; H 2,47; N 4,90

Gef.: Cr 18,05; C 45,97; H 2,68; N 5,08

Umsetzung mit Triphenylphosphin

Einwaage: 210 mg (0,66 mMol) $Cr(CO)_5J$ und 300 mg (1,15 mMol) PPh_3

Lösungsmittel: 20 ml Äthanol

Reaktionstemperatur: -25°

Das bei der Reaktion gebildete schwerlösliche, schwach gelbe $Cr(CO)_5PPh_3$ wird durch Waschen mit warmem Äthanol analysenrein erhalten.

Ausbeute: 280 mg (95% d.Th.)

$Cr(CO)_5P(C_6H_5)_3$ (454,33)

Ber.: Cr 11,44; C 60,80; H 3,33; P 6,81

Gef.: Cr 11,29; C 60,61; H 3,51; P 6,56

Umsetzung mit bipy

Einwaage: 290 mg (0,91 mMol) $Cr(CO)_5J$ und 300 g (1,92 mMol) bipy

Lösungsmittel: 20 ml Äthanol

Reaktionstemperatur: -25°

Gasanalyse: 22,9 ml CO entspr. 0,95 Mol CO/Mol $Cr(CO)_5J$ (theor. 1 Mol)

Nach dem Abfiltrieren des Lösungsmittels wird das gebildete $Cr(CO)_4$bipy mit Benzol gewaschen.

Ausbeute: 275 mg (95% d.Th.)

$Cr(CO)_4C_{10}H_8N_2$ (320,22)

Ber.: Cr 16,24; C 52,50; H 2,52; N 8,75

Gef.: Cr 16,09; C 52,25; H 2,93; N 9,25

Umsetzung mit phen

Einwaage: 260 mg (0,82 mMol) $Cr(CO)_5J$ und 300 mg (1,66 mMol) phen

Lösungsmittel: 20 ml Äthanol

Reaktionstemperatur: -25°

Gasanalyse: 19,9 ml CO entspr. 0,94 Mol CO/Mol $Cr(CO)_5J$ (theor. 1 Mol)

Aufarbeitung wie bei der Umsetzung mit bipy.

Ausbeute: 260 mg (95% d.Th.)

$Cr(CO)_4C_{12}H_8N_2$ (344,24)

Ber.: Cr 15,11; C 55,82; H 2,34; N 8,13

Gef.: Cr 15,24; C 56,08; H 2,72; N 7,84

4.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit KCN

Einwaage: 200 mg (0,63 mMol) $Cr(CO)_5J$ und 300 mg (4,6 mMol) KCN

Lösungsmittel: 30 ml Methanol

Reaktionstemperatur: -25°

Reaktionszeit: 24 Stunden

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit einer wässrigen Lösung von $[Ni(phen)_3]Cl_2$ ockergelbes $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5CN]_2$ ausgefällt. Zur Reinigung wird die Verbindung in Äthanol gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt.

Ausbeute: 600 mg (93% d.Th.)

$[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5CN]_2$ (1035,49)

Ber.: Ni 5,67; Cr 10,04; C 55,68; H 2,34; N 10,82
Gef.: Ni 5,42; Cr 9,86; C 55,69; H 2,67; N 10,50

5.) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit $Na[Mn(CO)_5]$

220 mg (1 mMol) $Na[Mn(CO)_5]$ werden mit 320 mg $Cr(CO)_5J$ (Molverhältnis 1:1) in 50 ml THF gelöst und bei -20° zur Umsetzung gebracht. Nach drei Stunden wird das Lösungsmittel im Vak. abgezogen und der Rückstand mit Wasser versetzt. Während sich $Mn_2(CO)_{10}$ nicht löst, erhält man aus der wässrigen Lösung mit $[Ni(phen)_3]Cl_2$ tiefrotes $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5J]_2$, das zur Reinigung in Aceton gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt wird.

$[Ni(C_{12}H_8N_2)_3][Cr(CO)_5J]_2$ (1237,27)

Ber.: Ni 4,74; Cr 8,41; C 44,64; H 1,95; N 6,79; J 20,51
Gef.: Ni 4,32; Cr 8,26; C 44,31; H 2,44; N 6,46; J 20,46

D) Über das Verhalten des $Cr_2(CO)_{10}J$ gegenüber verschiedenen N- und P-Liganden

Alle folgenden Umsetzungen von $Cr_2(CO)_{10}J$ mit flüss. NH_3, bipy, phen und $Ph_2P-CH_2-PPh_2$ werden in Einschlußrohren bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden durchgeführt. Um bei den Umsetzungen mit flüss. NH_3 eine vorzeitige Reaktion zu verhindern, muß das NH_3 unter Kühlung mit flüss. N_2 einkondensiert werden.

1.) Umsetzung von $Cr_2(CO)_{10}J$ mit flüss. NH_3 bei -45°

Einwaage: 402 mg (0,79 mMol) $Cr_2(CO)_{10}J$

Lösungsmittel: 20 ml NH_3

Gasanalyse: 2,6 ml N_2 entspr. 0,14 Mol N_2/Mol $Cr_2(CO)_{10}J$ (theor. 0,16 Mol)

Nach dem Verdampfen des NH_3 wird das zurückbleibende gelbe $Cr(CO)_5NH_3$ durch Waschen mit Wasser analysenrein erhalten.

Ausbeute: 310 mg (95% d.Th.)

$Cr(CO)_5NH_3$ (209,08)

Ber.: Cr 24,87; C 28,72; H 1,48; N 6,70

Gef.: Cr 24,51; C 28,78; H 1,95; N 6,33

2.) Umsetzung von $Cr_2(CO)_{10}J$ mit flüss. NH_3 bei Raumtemperatur

Einwaage: 602 mg (1,21 mMol) $Cr_2(CO)_{10}J$

Lösungsmittel: 20 ml NH_3

Nach dem Verdampfen des NH_3 wird der Rückstand mit Aceton versetzt, wobei $Cr(CO)_5NH_3$ in Lösung geht und ockergelbes $[Cr(CO)_2(NH_3)_4][Cr(CO)_3(NH_3)_2J]$ zurückbleibt, das mit Methanol gewaschen wird.

Ausbeute: 40 mg (7% d.Th.)

$[Cr(CO)_2(NH_3)_4][Cr(CO)_3(NH_3)_2J]$ (473,17)

Ber.: Cr 21,98; C 12,62; H 3,83; N 17,78; J 26,82

Gef.: Cr 21,74; C 12,76; H 3,74; N 17,89; J 26,76

Äquivalenzleitfähigkeit:

8,6 mg $[Cr(CO)_2(NH_3)_4][Cr(CO)_3(NH_3)_2J]$ in 20,06 ml H_2O

$$\chi_{20^\circ} = 1{,}07 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$$
$$v = 1105\ l \cdot Mol^{-1}$$
$$\mu = 118\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$$

3.) Umsetzungen von $Cr_2(CO)_{10}J$ mit anderen N- und P-Liganden

Umsetzung mit bipy

Einwaage: 216 mg (0,42 mMol) $Cr_2(CO)_{10}J$ und 300 mg (1,92 mMol) bipy

Lösungsmittel: 20 ml Äthanol

Reaktionstemperatur: -25°

Gasanalyse: 17,5 ml CO entspr. 1,84 Mol CO/Mol $Cr_2(CO)_{10}J$ (theor. 2 Mol CO)

Nach dem Abfiltrieren des Äthanols wird das gebildete schwerlösliche $Cr(CO)_4$bipy mit Benzol gewaschen.

Ausbeute: 250 mg (93% d.Th.)

$Cr(CO)_4C_{10}H_8N_2$ (320,22)

Ber.: Cr 16,24; C 52,50; H 2,50; N 8,75

Gef.: Cr 16,14; C 52,78; H 2,51; N 8,69

Umsetzung mit phen

Einwaage: 210 mg (0,41 mMol) $Cr_2(CO)_{10}J$ und 300 mg (1,66 mMol)phen

Lösungsmittel: 20 ml Äthanol

Reaktionstemperatur: -25°

Gasanalyse: 17,5 ml CO entspr. 1,9 Mol CO/Mol $Cr_2(CO)_{10}J$ (theor. 2 Mol CO)

Die Aufarbeitung des $Cr(CO)_4$phen erfolgt wie bei der oben beschriebenen Umsetzung mit bipy.

Ausbeute: 250 mg (90% d.Th.)

$Cr(CO)_4C_{12}H_8N_2$ (344,24)

Ber.: Cr 15,11; C 55,82; H 2,34; N 8,13

Gef.: Cr 15,24; C 56,06; H 2,72; N 7,84

Umsetzung mit $Ph_2P-CH_2-PPh_2$ (=DP)

Einwaage: 240 mg (0,47 mMol) $Cr_2(CO)_{10}J$ und 500 mg (1,30 mMol) $Ph_2P-CH_2-PPh_2$

Lösungsmittel: 20 ml Äthanol

Reaktionstemperatur: -25°

Gasanalyse: 20,5 ml CO entspr. 1,94 Mol CO/Mol $Cr_2(CO)_{10}J$ (theor.2 Mol CO)

Das bei dieser Reaktion gebildete schwerlösliche gelbe $Cr(CO)_4DP$ wird durch Waschen mit warmem Äthanol analysenrein erhalten.

Ausbeute: 480 mg (93% d.Th.)

$Cr(CO)_4C_{25}H_{22}P_2$ (548,45)

Ber.: Cr 9,48; C 63,51; H 4,04; P 11,29

Gef.: Cr 9,28; C 63,72; H 4,46; P 11,70

E) Darstellung von $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}J]_2$

Die grüne Lösung von 100 mg (0,2 mMol) $Cr_2(CO)_{10}J$ in THF wird mit etwa 100 g 0,5%igen Na-Amalgam bis zur Gelbfärbung geschüttelt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Wasser aufgenommen, aus dem man mit einer wässrigen Lösung von $[Ni(phen)_3]Cl_2$ ockergelbes $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}J]_2$ erhält, das für die Analysen mit CH_2Cl_2 gewaschen wird.

Ausbeute: 300 mg (93% d.Th.)

$[Ni(C_{12}H_8N_2)_3][Cr_2(CO)_{10}J]_2$ (1621,41)

Ber.: Ni 3,62; Cr 12,83; C 41,48; H 1,49; N 5,18; J 15,65

Gef.: Ni 3,50; Cr 12,71; C 41,26; H 1,94; N 5,11; J 15,86

Magnetische Messung nach Gouy:

$$\chi_g = 2{,}226\ 10^{-6}\ cm^3 g^{-1};\ \mu_{eff} = 2{,}92\ B.M.$$

F) Carbonyl-cyan-Verbindungen des Chroms

1.) Darstellung von $Cr(CO)_5CN$ aus $Cr(CO)_5J$ und JCN

210 mg (0,66 mMol) $Cr(CO)_5J$ und 200 mg (1,31 mMol) JCN werden in 50 ml Wasser, dem etwa 10% Aceton zugesetzt sind, bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Schütteln der Reaktionsmischung sind grüne Kristalle von $Cr(CO)_5CN$ ausgefallen, die durch Waschen mit Benzol analysenrein erhalten werden.

Ausbeute: 125 mg (90% d.Th.)

$Cr(CO)_5CN$ (218,07)

Ber.: Cr 23,85; C 33,04; N 6,42

Gef.: Cr 23,96; C 33,00; N 6,45

Magnetische Messung nach Gouy:

$$\chi_g = 5{,}570\ 10^{-6}\ cm^3\ g^{-1};\ \mu_{eff} = 1{,}70\ B.M.$$

Äquivalenzleitfähigkeit in Aceton: keine

Molekulargewichtsbestimmung in CH_3CN(osmometrisch):

Ber.: 218,07; Gef.: 236

2.) Darstellung von $Cr(CO)_5CN$ aus $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ und JCN

Zu einer Lösung von 1 g (2,32 mMol) $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ in 50 ml THF werden 1,1 g (7,15 mMol) JCN gegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei -20° gehalten. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Äther extrahiert, der nach der Filtration im Vak. abgedampft wird. Beim Versetzen des Rückstands mit Wasser fällt eine intensiv gelbe Verbindung aus, die durch ihr IR-Spektrum als $Cr(CO)_5CN$ identifiziert wird. Wegen der Zersetzlichkeit in organischen Lösungsmitteln läßt sich die Verbindung auf diesem Wege jedoch nicht analysenrein erhalten.

3.) Darstellung von $[Cr_2(CO)_{10}CN]^-$ aus $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ und $(CN)_2$

Entsprechend der Vorschrift von H. Behrens und J. Köhler[48] wird in eine Lösung von 1 g $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ in THF $(CN)_2$ einkondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden bei -20° wird das Lösungsmittel im Vak. abgezogen und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach dem erneuten Verdampfen des Äthers wird die wässrige Lösung des Rückstands mit $[N(CH_3)_4]J$ versetzt, wobei gelbes $[N(CH_3)_4][Cr_2(CO)_{10}CN]$ ausfällt.

G) Carbonyl-thiocyanat-Verbindungen des Chroms

1.) Darstellung von $Cr(CO)_5NCS$ aus $Cr(CO)_5J$ und (JSCN)

280 mg (0,88 mMol) $Cr(CO)_5J$ und ca. 200 mg (JSCN) werden in 50 ml Wasser, dem etwa 10% Aceton zugesetzt sind, bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Schütteln fällt rotes $Cr(CO)_5NCS$ aus, das zur Reinigung gründlich mit Wasser gewaschen wird.

---

48) J. Köhler, Dissertation T.H.München 1959

Ausbeute: 180 mg (85% d.Th.)

$Cr(CO)_5NCS$ (250,13)

Ber.: Cr 20,79; C 28,80; N 5,59; S 12,81

Gef.: Cr 20,68; C 28,45; N 5,29; S 12,63

Magnetische Messung nach Gouy:

$$\chi_g = 4{,}574\ 10^{-6}\ cm^3\ g^{-1};\ \mu_{eff} = 1{,}65\ B.M.$$

Molekulargewichtsbestimmung in CH_3CN(osmometrisch):

Ber.: 250,13; Gef.: 254

2.) Darstellung von $Cr_2(CO)_{10}SCN$

Zu einer Lösung von 300 mg (0,7 mMol) $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ in etwa 50 ml 2n Essigsäure gibt man unter Kühlung auf 0° einen Überschuß einer conc. wässrigen Lösung von $FeCl_3$ und KSCN, wobei rotes, hydrophobes $Cr_2(CO)_{10}SCN$ ausfällt, das nach Waschen mit kaltem Wasser analysenrein erhalten wird.

Ausbeute: 178 mg (58% d.Th.)

$Cr_2(CO)_{10}SCN$ (442,0)

Ber.: Cr 23,52; C 29,88; N 3,16; S 7,25

Gef.: Cr 23,46; C 29,81; N 3,50; S 7,53

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$(osmometrisch):

Ber.: 442,0; Gef.: 465

Magnetische Messung nach der NMR-Methode:

$\chi_g = 2{,}755\ 10^{-6}\ cm^3\ g^{-1}$; $\mu_{eff} = 1{,}74$ B.M.

Zum Vergleich für $Cr_2(CO)_{10}J$ wurde nach der NMR-Methode gefunden:

$\chi_g = 2{,}36\ 10^{-6}\ cm^3\ g^{-1}$; $\mu_{eff} = 1{,}74$ B.M.

3.) Darstellung von $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}SCN]_2$

Die Darstellung von $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}SCN]_2$ erfolgt in der gleichen Weise wie die Darstellung von $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}J]_2$, d.h. eine Lösung von 200 mg (0,45 mMol) $Cr_2(CO)_{10}SCN$ in 50 ml THF wird mit 100 g 0,5%igem Natriumamalgam geschüttelt, bis sie sich gelb gefärbt hat. Man erhält schließlich gelbes $[Ni(phen)_3][Cr_2(CO)_{10}SCN]_2$.

Ausbeute: 510 mg (75% d.Th.)

$[Ni(C_{12}H_8N_2)_3][Cr_2(CO)_{10}SCN]_2$ (1483,75)

Ber.: Ni 3,95; Cr 14,02; C 46,95; H 1,63; N 7,55; S 4,32

Gef.: Ni 4,23; Cr 13,89; C 47,13; H 2,07; N 8,20; S 4,21

Magnetische Messung nach Gouy:

$\chi_g = 2{,}585\ 10^{-6}\ cm^3\ g^{-1}$; $\mu_{eff} = 3{,}02$ B.M.

4.) Umsetzung von $Cr_2(CO)_{10}SCN$ mit flüss. NH_3

In einem Einschlußrohr mit 450 mg (1 mMol)$Cr_2(CO)_{10}SCN$ werden unter Kühlung mit flüss. N_2 20 ml NH_3 einkondensiert. Nach 24 Stunden Reaktionszeit bei -45° wird das NH_3 abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei $[NH_4][Cr(CO)_5NCS]$ in Lösung geht und schwerlösliches $Cr(CO)_5NH_3$ analysenrein zurückbleibt.

Ausbeute: 220 mg

$Cr(CO)_5NH_3$ (209,08)

Ber.: Cr 24,87; C 28,72; H 1,48; N 6,70

Gef.: Cr 24,56; C 28,96; H 2,08; N 6,33

Aus der wässrigen Lösung wird mit $[Ni(phen)_3]Cl_2$ rost-braunes $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5NCS]_2$ ausgefällt, das nach Lösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser analysenrein erhalten wird.

Gasanalyse: 3,4 ml N_2 entspr. 0,14 Mol N_2/Mol $Cr_2(CO)_{10}SCN$ (theor. 0,16 Mol)

Ausbeute: 540 mg

$[Ni(C_{12}H_8N_2)_3][Cr(CO)_5NCS]_2$ (1099,40)

Ber.: Ni 5,34; Cr 9,46; C 52,47; H 2,20; N 10,20; S 5,83

Gef.: Ni 5,10; Cr 9,70; C 52,81; H 1,81; N 10,54; S 6,02

Das Verhältnis des Chroms in den beiden entstandenen Verbindungen beträgt 1,05 : 1.

5.) Umsetzungen von $Cr_2(CO)_{10}SCN$ mit anderen N- und P-Liganden

Die folgenden Umsetzungen von $Cr_2(CO)_{10}SCN$ mit bipy, phen und DP werden im Einschlußrohr bei -25° in Äthanol und einer Reaktionszeit von 24 Stunden durchgeführt.

Umsetzung mit bipy

Einwaage: 244 mg (0,55 mMol) $Cr_2(CO)_{10}SCN$ und 300 mg (1,92 mMol) bipy

Gasanalyse: 23,4 ml CO entspr. 1,88 Mol CO/Mol $Cr_2(CO)_{10}SCN$ (theor. 2 Mol CO)

Nach dem Abfiltrieren des Äthanols wird das gebildete $Cr(CO)_4$bipy mit Benzol gewaschen.

Ausbeute: 340 mg (96% d.Th.)

$Cr(CO)_4C_{10}H_8N_2$ (320,22)

Ber.: Cr 16,24; C 52,50; H 2,50; N 8,75

Gef.: Cr 16,08; C 52,38; H 2,72; N 8,56

Umsetzung mit phen

Einwaage: 180 mg (0,41 mMol) $Cr_2(CO)_{10}SCN$ und 300 mg (1,66 mMol) phen

Gasanalyse: 17 ml CO entspr. 1,85 Mol CO/Mol $Cr_2(CO)_{10}SCN$ (theor. 2 Mol)

Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Umsetzung mit bipy.

Ausbeute: 260 mg (93% d.Th.)

$Cr(CO)_4C_{12}H_8N_2$ (344,24)

Ber.: Cr 15,11; C 55,82; H 2,32; N 8,13

Gef.: Cr 15,32; C 55,76; H 2,53; N 8,24

Umsetzung mit $Ph_2P-CH_2-PPh_2$

Einwaage: 218 mg (0,49 mMol) $Cr_2(CO)_{10}SCN$ und 500 mg (1,3 mMol) $Ph_2P-CH_2-PPh_2$

Gasanalyse: 20,5 ml CO entspr. 1,94 Mol CO/Mol $Cr_2(CO)_{10}SCN$ (theor. 2 Mol)

Die ausgefallenen gelben Kristalle von $Cr(CO)_4DP$ werden zur Reinigung mit warmem Äthanol gewaschen.

Ausbeute: 500 mg (92% d.Th.)

$Cr(CO)_4C_{25}H_{22}P_2$ (548,45)

Ber.: Cr 9,48; C 63,51; H 4,04; P 11,29

Gef.: Cr 9,28; C 63,72; H 4,51; P 11,03

H) Darstellung von $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5NCO]_2$

Einwaage: 200 mg (0,63 mMol) $Cr(CO)_5J$ und 200 mg (2,47 mMol)KOCN

Lösungsmittel: 30 ml Methanol

Reaktionstemperatur: -25^o

Reaktionszeit: 1 Stunde

Nach dem Abziehen des Methanols wird die wässrige Lösung des Rückstands mit $[Ni(phen)_3]Cl_2$ versetzt und das ockerfarbene $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5NCO]_2$ aus Aceton und Wasser umgefällt.

Ausbeute: 450 mg (67% d.Th.)

$[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5NCO]_2$ (1067,49)

Ber.: Ni 5,49; Cr 9,74; C 54,02; H 2,26; N 10,50;

Gef.: Ni 5,27; Cr 9,91; C 54,10; H 2,18; N 10,82;

Äquivalenzleitfähigkeit:

11,2 mg $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_5NCO]_2$ in 20,06 ml Aceton

$$\varkappa_{20^o} = 9{,}1 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$$

$$v = 1913\ l \cdot Mol^{-1}$$

$$\mu = 174\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$$

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im ersten Teil der Arbeit werden die Reaktionen der beiden Chromcarbonyl-halogenide $Cr(CO)_5J$ und $Cr_2(CO)_{10}J$ mit verschiedenen N- und P-Liganden untersucht. Während im Falle des $Cr(CO)_5J$ mit flüssigem NH_3 bzw. Äthylendiamin die neuen paramagnetischen Chrom(+I)-Komplexe $[Cr(CO)_2(NH_3)_4]J$ bzw. $[Cr(en)_3]J$ gebildet werden, erhält man bei der Umsetzung von $Cr_2(CO)_{10}J$ mit flüssigem NH_3 Tetrammin-dicarbonyl-chrom(+I)-jodo-diammin-tricarbonyl-chromat(0), $[Cr(CO)_2(NH_3)_4][Cr(CO)_3(NH_3)_2J]$, mit kationisch und anionisch gebundenem CO. Mit anderen ein- und zweizähnigen N- und P-Liganden entstehen dagegen in beiden Fällen bereits bekannte Penta- und Tetracarbonyl-Derivate des $Cr(CO)_6$ unter gleichzeitiger Entbindung von elementarem Jod.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und den Eigenschaften von Neutral- und Anionkomplexen der allgemeinen Zusammensetzung $Cr(CO)_5X$, $Cr_2(CO)_{10}X$ und $[Cr_2(CO)_{10}X]^-$ (X = J,CN,SCN). Die bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen Typen:

	X = J	X = CN	X = SCN
$Cr(CO)_5X$		$Cr(CO)_5CN$	$Cr(CO)_5NCS$
$Cr_2(CO)_{10}X$		$Cr_2(CO)_{10}CN$	$Cr_2(CO)_{10}SCN$
$[Cr_2(CO)_{10}X]^-$	$[Cr_2(CO)_{10}J]^-$	$[Cr_2(CO)_{10}CN]^-$	$[Cr_2(CO)_{10}SCN]^-$

konnten mit Ausnahme des zweikernigen $Cr_2(CO)_{10}CN$ auf verschiedenen Wegen zugänglich gemacht und durch Analyse, ihre IR-Spektren, magnetische Messungen und Molekulargewichtsbestimmungen charakterisiert werden.

Die einkernigen, tiefgefärbten, paramagnetischen, oktaedrisch-konfigurierten, nur unterhalb -25° beständigen Neutralkomplexe $Cr(CO)_5CN$ und $Cr(CO)_5NCS$ lassen sich durch Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ mit JCN und JSCN im wäßrigen Medium darstellen,

$$Cr(CO)_5J + JX \longrightarrow Cr(CO)_5X + J_2,$$
$$X = CN, SCN$$

wobei im Falle von X = SCN der Isothiocyanato-Komplex gebildet wird.

Dagegen entsteht der tiefrote, paramagnetische, zweikernige Neutralkomplex $(OC)_5Cr\text{-}SCN\text{-}Cr(CO)_5$ ebenfalls in wäßriger Lösung durch Oxydation von $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ mit $FeCl_3$ bei Anwesenheit von SCN^--Ionen:

$$[Cr_2(CO)_{10}]^{2-} + 3Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow Cr_2(CO)_{10}SCN + 3Fe^{2+}$$

Während die zweikernigen, diamagnetischen Anionen $[(OC)_5Cr\text{-}CN\text{-}Cr(CO)_5]^-$ und $[(OC)_5Cr\text{-}SCN\text{-}Cr(CO)_5]^-$ durch Reduktion der beiden Neutralkomplexe $Cr_2(CO)_{10}J$ bzw. $Cr_2(CO)_{10}SCN$ mit Natriumamalgam in THF gebildet werden:

$$Cr_2(CO)_{10}X + \ominus \longrightarrow [Cr_2(CO)_{10}X]^-,$$
$$X = J, SCN$$

erhält man das ebenfalls diamagnetische Cyano-dekacarbonyl-dichromat(0), $[(OC)_5Cr\text{-}CN\text{-}Cr(CO)_5]^-$, bei der Umsetzung von $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ mit $(CN)_2$ in allerdings nur geringer Ausbeute.

Die zweikernigen Neutralkomplexe $Cr_2(CO)_{10}X$ und die zweikernigen Anionen $[Cr_2(CO)_{10}X]^-$ sind dadurch charakterisiert, daß sich das Jod bzw. die CN- und SCN-Gruppen jeweils in Brückenstellung zwischen den Chromatomen befinden.

Schließlich konnte noch nachgewiesen werden, daß $Cr(CO)_5J$ mit KOCN in Methanol unter Bildung von Isocyanato-pentacarbonyl-chromat(0) reagiert:

$$Cr(CO)_5J + KOCN \longrightarrow K[Cr(CO)_5NCO] + 1/2J_2$$

L e b e n s l a u f

Dieter H e r r m a n n ,
geboren am 6. November 1938 in Kahla/Thür.
als Sohn des Expedienten Erich Herrmann
und seiner Ehefrau Martha, geb. Fischer.
Seit dem 20. März 1964 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1944 – 1954 Volksschule in Kahla/Thür.
1954 - 1956 Oberschule "Am Anger" in Jena,
Reifezeugnis dieser Schule
vom 8. Juni 1956.
Am 30. Oktober 1957 Ergänzungsprüfung zu
dem Jenaer Abitur in Gießen.
Wintersemester 1957/58 und Sommersemester 1958
Studium für das Lehramt an höheren Schulen an
der Universität Marburg.
Seit dem Wintersemester 1958/59 Studium der
Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg.

Diplom-Chemiker-Vorexamen: 15. Dezember 1961
Diplom-Chemiker-Hauptexamen: 10. November 1964

Offsetdruck - Fotodruck
Josef Hogl
8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck - Fotodruck
- J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Telefon 22990 -